

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND  
Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut

**Autoklaavitud poorbetooni struktuuri ja survetugevuse  
sõltuvused**

Markus Otsus

Bakalaureusetöö

Juhendaja: vanemteadur Tarmo Tamm, PhD

Kaitsmisele lubatud: .....

Juhendaja: .....

*Allkiri, kuupäev*

Tartu 2017

## SISUKORD

Kasutatud lühendid.....	4
Sissejuhatus .....	6
Tänuõnad .....	7
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	8
1.1. Autoklaavitud poorbetoon .....	8
1.2. Kristallfaasid autoklaavitud poorbetoonis .....	10
1.3. Tobermoriit .....	11
1.4. Lisandid ja armeeringud autoklaavitud poorbetoonis .....	12
1.5. Basalt ja basaltfiiber .....	14
1.6. Fiibrite töötlemine .....	15
1.6.1. Keemiline töötlemine .....	16
1.6.2. Mehaaniline töötlemine .....	16
1.7. Autoklaavitud poorbetooni karakteriseerimine .....	16
2. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	18
2.1. Materjalid ja meetodid.....	18
2.2. Autoklaavitud poorbetooni proovide ettevalmistamine .....	19
2.3. Proovide XRD ja XRF analüüs .....	19
2.4. Proovide SEM ning EDX analüüs .....	20
2.5. AAC proovide pH mõõtmised .....	21
2.6. Armeerivate lisandite töötlemine ning uurimine .....	21
3. TULEMUSED.....	22
3.1. XRD ning XRF analüüsid.....	22
3.2. Autoklaavitud poorbetooni proovide SEM ja EDX analüüs .....	22
3.2.1. Seosed proovide üldstruktuuri ning tugevusomaduste vahel .....	22

3.2.2. Seosed proovides esinevate kristallstruktuuride ning tugevusomaduste vahel..	23
3.3. Leitud seosed proovide tugevusomaduste ning struktuuride vahel .....	27
3.4. Autoklaavitud poorbetooni proovide pH määramine .....	29
3.5. Aluselise keskkonna mõju basaldi- ning Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fiibritele .....	30
Kokkuvõte .....	35
Kasutatud kirjandus .....	37
Lisa 1 – Autoklaavitud poorbetooni proovide üldpildid .....	41
Lisa 2 – XRD mõõtmiste tulemused .....	42
Lisa 3 - XRF mõõtmiste tulemused .....	43

## Kasutatud lühendid

AAC – autoklaavitud aereeritud betoon, autoklaavitud poorbetoon

CSH – kaltsium-silikaat-hüdraat

FRAC – fiiber-armeeritud poorbetoon

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

EDX – energia dispersiivne röntgenkiirgus

XRD – röntgendifraktsioon

XRF - röntgenfluorestsents

PVF – polüvinüülformaal

## **Infoleht/Abstract**

### **Autoklaavitud poorbetooni struktuuri ja survetugevuse sõltuvused**

Käesolevas töös uuriti autoklaavitud poorbetooni ning võimalusi selle mehaaniliste omaduste parendamiseks. Uuritud autoklaavitud aereeritud poorbetooni proovid pärinesid Bauroc AS Kunda tehasest. Proovide analüüsimiseks viidi läbi SEM, EDX, XRD, XRF ja pH uuringud. Nende läbiviimiseks töötati välja optimaalne meetod proovide katse-eelseks töötluseks ning arendati välja süstemaatilised meetodid proovide uurimiseks, tagamaks katsete võrreldavus.

Töö tulemusena õnnestus saada arusaam eri autoklaavitud poorbetoonis esinevatest kristallitüüpidest, nende esinemissagedusest ning eeldatavast mõjust autoklaavitud poorbetooni tugevusomadustele, eeskätt survetugevusele.

Edasiste uuringute tarvis uuriti võimalusi tõstmaks AAC survetugevust fiiber-armeeringu või ristseotud polüvinüülformaali abil. Armeeringute sobivuse hindamiseks uuriti nende vastupidavust aluselisele keskkonnale. Selleks hoiti uurimise all olnud fiibreid eri pH väärtusega NaOH lahustes, misjärel viidi läbi SEM ning EDX pinnauuringud. Uuriti basalt-, aramiid-, süsinik-, klaas-, tselluloosi- ning Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-fiibrite ning ristseotud PVF vastupidavust.

### **Relations Between the Structure and Compressive Strength of Autoclaved Aerated Concrete**

This thesis is focused on autoclaved aerated concrete and on ways to improve its mechanical properties. Investigated autoclaved aerated concrete samples were provided by Bauroc AS and manufactured in their Kunda factory. To investigate the samples, SEM, EDX, XRD, XRF and pH measurements were conducted. Optimal methods for the treatment and measurement of samples was developed, in order to ensure their comparability.

As a result, an understanding of which crystal structures and at which rate appear in AAC and how they affect the compressive strength of autoclaved aerated concrete, was achieved.

For further investigations, different possibilities for increasing the compressive strength with fiber-reinforcements or crosslinked polyvinyl formal were studied. To assess the suitability of different reinforcing agents, their durability in alkali environment was tested. For that purpose, the fibers were kept in alkali solutions with different pH values and then investigated by SEM and EDX. Basalt-, aramid-, carbon-, glass-, cellulose- and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers as well as crosslinked PVF were investigated.

## Sissejuhatus

Tulenevalt Euroopa Liidus 31. detsembrist 2020 kehtima hakkavast passiivmajade direktiivist<sup>1</sup>, tõuseb vajadus leidmaks ehitusvaldkonnas energiaefektiivseid lahendusi, mis täidavad passiivmaja kriteeriumid võimalikult vähese materjali- ning energiakuluga. Tartu Ülikoolis on selles valdkonnas varasemalt uuritud näiteks tselluloosi-fiibritega aerogeele isoleeriva<sup>2</sup> ning hübriid-põhkseinu kandva- ja isoleeriva materjalina.<sup>3</sup> Mõlema näol on tegemist võrdlemisi uute kontseptsioonidega ning nende laialdase kasutamiseni võib kuluda aastakümneid.

Autoklaavitud poorbetoon (AAC) on heade soojus- ning heliisolatsiooni omadustega tulekindel materjal, mille esmaste reaktsioonide käigus H<sub>2</sub> eraldumise teel moodustuv poorne kaltsium-silikaat-hüdraadi struktuur viiakse üle tobermoriidiks autoklaavimise teel. Esimene patent selle tootmiseks võeti 1923. aastal<sup>4</sup> ning tänasel päeval toodetakse seda ainuüksi Euroopas ligikaudu 15 miljonit kuupmeetrit aastas. AAC mehaanilised ning soojuslikud omadused sõltuvad eelkõige selle tihedusest, mis tööstuslikul tasandil jääb Bauroc AS näitel vahemikku 300-600 kg/m<sup>3</sup>. Vastavate toodete soojusjuhtivus on vahemikus 0.072-0.15 W/(m·K).

Kui suurema tihedusega tooted on ehituses kasutatavad ka kandva materjalina, siis väiksema tihedusega tooted on hetkel selleks funktsiooniks liialt madala survetugevusega. Samas on AAC survetugevuse tõstmiseks võimalik lisada näiteks erinevaid fiibreid või soodustada lisanditega autoklaavitud poorbetooni peamise struktuurse mineraali, tobermoriidi, kasvu. Muutes väikese tiheduse ning väga heade isolatsiooniomadustega kerge autoklaavitud poorbetooni kasutatavaks kandva materjalina, saaks oluliselt vähendada materjalikulusid ning muuta hooned energiasäästlikumaks.

Käesolevas töös uuriti Bauroc AS toodete kristallstruktuure ning elemendilist koostist leidmaks seoseid autoklaavitud poorbetooni struktuuri ning tugevusomaduste vahel. Lisaks katsetati AAC tugevdamiseks mõeldud armeeringute vastupidavust aluselises keskkonnas, leidmaks võimalikke meetodeid autoklaavitud poorbetooni survetugevuse tõstmiseks. See töö on esimene osa Bauroc AS'iga koostöös tehtavast projektist, mille pikaajalisem eesmärk on tõsta 230 kg/m<sup>3</sup> tihedusega autoklaavitud poorbetooni survetugevus üle 1.6 N/mm<sup>2</sup>. Tööga täidetakse esimene etapp projektist ning luuakse eeldused liikumaks edasi lisandite või armeeringuga autoklaavitud poorbetooni valmistamise ja uurimise juurde.

## Tänuõnad

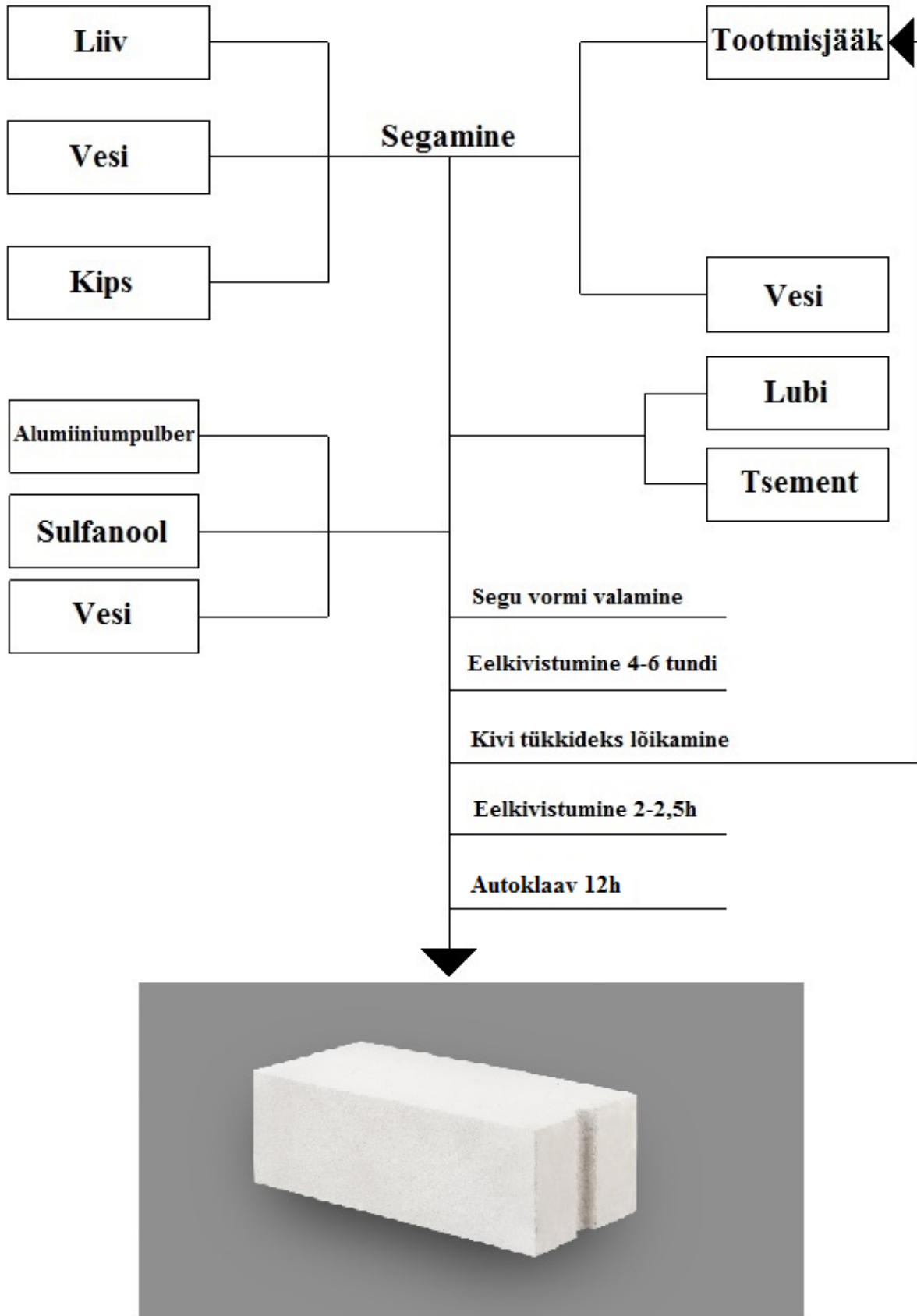
Sooviksin tänada inimesi kes aitasid kaasa minu bakalaureusetöö valmimisele. Esmalt soovin tänada oma juhendajat Tarmo Tamme. Lisaks Uno Mäeorgu, Bauroc AS peatehnoloogi Elīna Liepat ja tehasedirektor Kaupo Kapstast soovitude, tähelepanekute ning nõuannete eest. Tartu Ülikooli Geoloogia osakonnast tahaksin tänada Marian Külaviiru, kes aitas proovide katmisel plaatinaga, ning Jaan Aruvälja, kes aitas teostada XRD ja XRF mõõtmised.

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1. Autoklaavitud poorbetoon

Autoklaavitud aereeritud betoon (ehk autoklaavitud poorbetoon, -gaasbetoon, inglise k. *autoclaved aerated concrete*, AAC) kui materjal patenteeriti juba 1923. aastal Rootsisis<sup>4</sup> ning esimene tööstuslik tootmine algas 1929. aastal. Tänapäeval on ainuüksi Euroopas enam kui 100 tehas 18 riigis, mis toodavad aastas umbes 15 miljonit kuupmeetrit poorbetooni aastas.<sup>5</sup> Autoklaavitud poorbetooni põhitooraineteks on vesi, lubi, tsement, kips ning liiv. See on hea soojus- ning heliisolaator, tulekindel ja kasutatav ka kandva ehitusmaterjalina.<sup>6</sup>

Tavabetoonist eristab autoklaavitud gaasbetooni eeskätt poorsus. Pooride kuju, jaotumine ning suurus mängivad kõik kriitilist rolli autoklaavitud poorbetooni omaduste määramisel. Mida rohkem neid on, seda parem soojus- ja heliisolatsioon ning väiksem tihedus, kuid seda väiksem on ka mehaaniline tugevus. Pooride tekitamiseks lisatakse alumiiniumpulbrit (0.1-0.25 wt%), mis reageerides lubja ning räniliivaga tekitab valmimise käigus vesinikku, moodustades õõnsusi betoonis. Saadud materjali tihedus võib suurel määral varieeruda (vahemikus 100-1800 kg/m<sup>3</sup>), kuid on kontrollitav toorainete valiku ning käitlemisega.<sup>6-8</sup>



Joonis 1 Autoklaavitud poorbetooni tootmine<sup>6</sup>

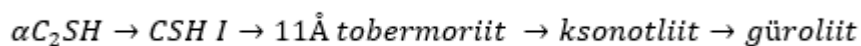
Autoklaavitud poorbetooni valmistamise juures on üheks olulisemaks kriteeriumiks tahkete ainete ning vee suhe. See määrab algse segu stabiilsuse. Vähene vesi ei võimalda toormel ühtlaselt paisuda, liigne vesi aga põhjustab eri toorainete segregeerumise ning vähese poorsuse. Oluline on ka vee temperatuur. AAC tootmise eripäraks on veel asjaolu, et niiskustasakaalu saavutab materjal alles ühe või kahe kütteperioodiga, mille jooksul materjal lõplikult kuivab. Nii võib tehast väljastatud ühe ja sama toote tihedus kõikuda ning vee difundeerumisega võib kaasneda ka pooride purunemine ning materjali mehaaniliste omaduste muutumine.<sup>6</sup>

Oluline on eristada autoklaavitud poorbetooni teistest betooni tüüpidest. Ehituses ja mujal on kasutuses mitmeid autoklaavitud poorbetooniga sarnase ülesehitusega ja/või nimetusega materjale, näiteks poorbetoon (inglise k. *aerated concrete*, *cellular concrete*) või fiiber-armeeritud poorbetoon (inglise k. *fiber-reinforced aerated concrete*).<sup>9,10</sup> Kuna nende materjalide puhul ei kasutata autoklaavimist, on nendes kasutatavad lisandid ning armeeringud ja nende käitumine täiesti erinev autoklaavitud poorbetoonist. Samuti on teistsugune nende kristallstruktuur.

## 1.2. Kristallfaasid autoklaavitud poorbetoonis

Kaltsiumi ning ränsilikaadi suhe määrab millise struktuuriga on autoklaavitud poorbetoon. Lubjast ning tsemendist pärinev  $\text{Ca(OH)}_2$  reageerib  $\text{SiO}_2$ 'ga 10-12 baari,  $\sim 185^\circ\text{C}$  juures, veeauruga küllastunud autoklaavis moodustamaks  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (CSH) faasi. Sellest lähtesüsteemist võib tekkida üle 20 erineva kristallfaasi (näiteks ksonotliit, jenniit, güroliit, hillebrandiit),<sup>7</sup> millede vahetult määrab AAC mehaanilised omadused. Eri kristallfaaside teke sõltub kaltsiumi ning räni suhtest ning autoklaavi tingimustest. Kuna temperatuuri kasvades  $\text{Ca(OH)}_2$  lahustuvus väheneb ning  $\text{SiO}_2$  lahustuvus kasvab, on reaktsioonikeskkonnas esialgu ülekaalus kaltsium ning esmase struktuurina tekivad kaltsiumirikkad faasid  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  ning amorfne CSH-II faas. Seejärel tekib kristalliline CSH-I, millest kasvavad tobermoriidi kristallid.<sup>11,12</sup> Tobermoriidi hulgast ning kristallide kujust sõltuvad ka poorbetooni tugevusnäitajad. Tõstes temperatuuri üle  $170^\circ\text{C}$ , saab võimalikuks ksonotliidi teke tobermoriidist ning veel kõrgematel temperatuuridel tekib omakorda güroliit. Seega on temperatuuri ja rõhu kontroll ning autoklaavis viibimise aeg niisama kriitilised kriteeriumid, kui algne toorainete valik ning ettevalmistus (jahvatamine, sõelumine, segamine), saavutamaks tugevaima struktuuriga AAC.<sup>6,13</sup> Kõige raskemini kontrollitavaks varieeruvaks komponendiks poorbetooni valmistamisel on aga vee ning tahkete lähteainete suhe. Sõltuvalt

sellest, milline oli ilm toorainete tsisternidesse viimisel, kui kaua need tsisternis seisid ning mis jäägid on tsisterni jäänud eelmisest täitmisest, kõigub ka toorme veesisaldus, mis omakorda mõjutab valmistamisprotsessi autoklaavis. Vee aurustumine toormest muudab rõhku ning sellest tulenevalt kõigub ka temperatuur autoklaavis.<sup>6</sup>



Joonis 2 Tobermoriit ning selle üleminekud<sup>11,12</sup>

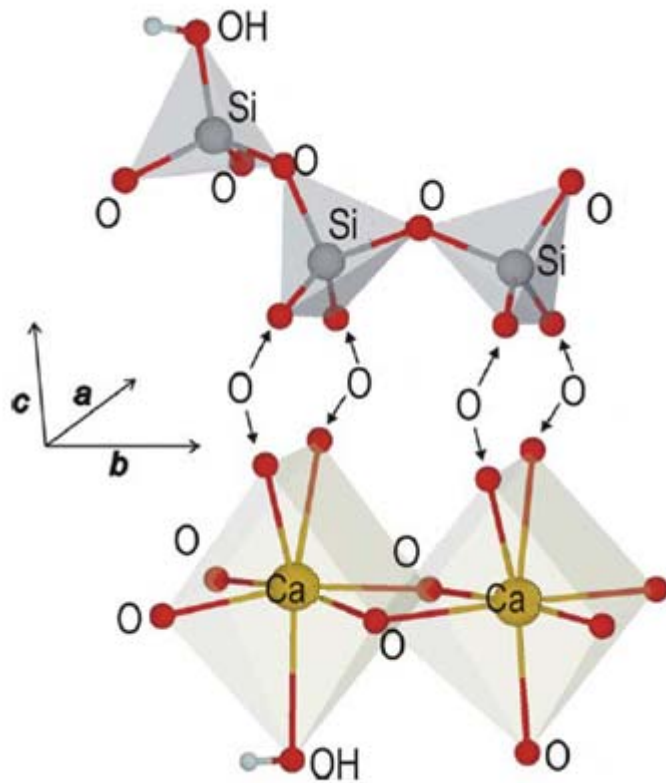
### 1.3. Tobermoriit

Tobermoriit on looduseski esinev kaltsium-silikaat-hüdraat, mis tekib aluselises keskkonnas vee, kõrge rõhu ning -temperatuuri keskkonnas. Sel on mitmeid erimeid, mida peamiselt jagatakse kolmeks, kuid olenevalt liigitusest võib neid eristada neli, viis ja enamgi.<sup>13,14</sup> Kolme põhilist faasi eristatakse tobermoriidi struktuuris esinevate silikaatahelate kihtide vahekauguse abil - 9 Å faas ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ ), varieeruv 11 Å faas ( $\text{Ca}_{5-2x}\text{Si}_6\text{O}_{17-2x}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ning 14 Å faas ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

9 Å faasi nimetatakse ka hüdraatumata tobermoriidiks ning just hüdraatumine määrabki peaausjalikult tobermoriidi omadused - võime siduda kristallstruktuuri teisi aatomeid ning viia sisse asendusi. Taolised muutused mõjutavad koheselt ka tobermoriidi mehaanilisi ning keemilisi omadusi. Tobermoriidile on omased üleminekud ühest faasist teise. Nii on 14 Å faas võimeline temperatuuri toimetel üle minema 11 Å tobermoriidiks ning see omakorda 9 Å faasiks. Viimane on aga võimalik vaid juhul kui tegemist on normaalse 11 Å tobermoriidiga. Nimelt on 11 Å faasil omakorda kaks eri polümorfi – anomaalne ning normaalne, millest esimene on  $\text{Ca}^{2+}$  defitsiitne ning seetõttu ei transformeeru ka kõrgetel temperatuuridel.

Tobermoriidi kihiline kristallstruktuur pakuti Megaw ja Kelsey poolt välja juba 1956ndal aastal, kuid tõestati alles 1999ndal aastal (Joonis 3).<sup>15</sup> Kõikide tobermoriidi faaside puhul on keskseks struktuuriandjaks  $\text{SiO}_4^{2-}$  tetraeeder ning  $\text{Ca}^{2+}$  polüeeder, kus tsentraalse  $\text{Ca}^{2+}$  katiooni ümber on seitse hapniku aatomit.  $\text{SiO}_4^{2-}$  tetraeedrid on wollastoniidi tüüpi ahelas, kus korduv element koosneb kolmestest  $\text{SiO}_4^{2-}$  gruppidest, millest üks on sildav (inglise k. *bridging*) ning kaks paaris (inglise k. *paired*) tetraeedrit. Paaris tetraeedritel on kaks ning sildaval üks hapniku aatom seotud  $\text{Ca}^{2+}$  katiooni koordinatsioonisfääri. Lisaks on sildaval  $\text{SiO}_4^{2-}$  üks  $\text{OH}^-$  ioon. Nende kaudu on silikaatahelad seotud ka vesiniksidemetega.  $\text{Ca}^{2+}$  katioonid, millede

koordinatsiooni arv on 7, paiknevad siksak korrapäras silikaatahelate vahel. Kui kihtide vahel asuvad lisa- $\text{Ca}^{2+}$  katioonid, on nende koordinatsiooni arv 6. Sel juhul tekib võimalus lisahüdraatumiseks, mis laiendab kihtidevahelist ruumi ning võimaldab teiste, 11 Å või 14 Å, faaside moodustumist.<sup>14,16</sup>



Joonis 3 Tobermoriidi ühikrakk<sup>14</sup>

#### 1.4. Lisandid ja armeeringud autoklaavitud poorbetoonis

Autoklaavitud aereeritud betooni tootmises uuritakse üha enam erinevate armeeringute ning lisandite kasutamise võimalusi. Põhjuseid selleks on erinevaid - soovitakse leida rakendust kaevandusjäätmetele, tahketele olmejäätmetele jmt, või soovitakse parendada AAC omadusi, olgu need siis mehaanilised või termilised. Näiteks soovib Bauroc AS tõsta väiksema tihedusega autoklaavitud poorbetoonide survetugevust, võimaldamaks nende kasutamist kandva materjalina, viimaks oma tooteid vastavusse 31. detsembrist 2020 Euroopa Liidus kehtima hakkava passiivmajade direktiiviga.<sup>1,6</sup>

Viimasel kümnendil on üha enam uuritud võimalusi, kuidas kasutada AAC tootmises ära tööstuslikke jäätmeid, alustades metallide tootmisjäätmete ning mikrosilikaga, lõpetades tahkete

olmejäätmete tuhaga. Sellised asendused võivad drastiliselt muuta autoklaavitud poorbetooni omadusi. Näiteks vähendab liiva asendamine riisikoorte tuhaga AAC tahkumisaega ja soodustab tobermoriidi teket,<sup>17</sup> ning söepõletuse põhjatuha kasutamine suurendab tihedust ja vähendab pooride suurust.<sup>18,19</sup> Taoliste asenduste kasutamine ei suuda aga enamasti tagada toodete ühtlast kvaliteeti.<sup>6</sup>

Peale lähteainete asendamise kasutatakse autoklaavitud poorbetooni tootmises ka mitmeid armeeringuid ja lisandeid. Enimlevinud armeeringu tüübiks on fiibrid – klaasfiiber, süsinikkiud, polüpropüleen, kaoliin, basalt ja teised fiibrid. Peale fiibrите lisatakse näiteks ka mikroosakesi, hüdrofoobseid lisandeid ja superplastifikaatoreid.<sup>7</sup>

Fiibrите abil üritatakse enamasti parendada AAC mehaanilisi omadusi, kuid need muudavad ka materjali kuivkahanemist, soojusjuhtivusomadusi, elektrijuhtivust ja palju muud. Fiibrите mõju sõltub nende hulgast, tüübist, mõõtmetest ning eelnevast tötlusest. Üldiselt on leitud, et optimaalne fiibrите kogus jääb vahemikku 0.1-0.3 mahuprotsenti kuivtoormest, mille ületamisel hakkavad kiud AAC omadustele halvasti mõjuma. Näiteks võivad fiibrid liialt suurte koguste korral põimuda, vähendades moodustuva materjali paisumist või suurendades soojusjuhtivust.<sup>7</sup> Piirangud armeeringu materjalile ning suurusele seab ka asjaolu, et enne autoklaavimist lõigatakse AAC lõplikku kujusse terastraadiga. Liialt pikad fiibrid või liialt kõva materjal ei võimalda puhast lõiget või võib viia plokkide purunemisele lõikamisel<sup>6</sup>

Kõigil hetkel laiemalt uuritud fiibrите esineb ka mitmeid ulatuslikke puudusi. Süsinik- ning klaaskiud ei seostu keemiliselt betooni maatriksiga, libisedes materjali purunemisel välja, polüpropüleen ei pea vastu autoklaavi kõrge rõhu ning temperatuuri tingimustele, kaoliin ning basaltfiiber toimivad küll tobermoriidi kristalliseerumistsentritena, kuid korrodeeruvad selle tulemusena olulisel määral, muutes näiteks kaoliini pea kasutuks. Lisaks on probleemiks ka  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sisalduse tõttu püsivalt aluseline keskkond, mis ei avaldu ainult autoklaavimise käigus, vaid jätkub läbi terve AAC eluaja.<sup>20-22</sup>

Mikro- ja nanoosakeste uuringutes on eeskätt lisatud ränidioksiidi, mille kasutamisel nii fiibrитеga koos kui üksinda, on suudetud saavutada surve- ja paindetugevuse kasvu, kasvatada materjali termilist stabiilsust ning vähendada jahtumisega kaasnevast kahanemisest tulenevat deformatsiooni.<sup>23,24</sup>

Hüdrofoobsete lisanditega on vähendatud AAC veeimavust, mis omakorda vähendab temperatuurikõikumiste mõju ja  $\text{CO}_2$  difundeerumist. Superplastifikaatorite kasutamisega on aga võimalik vähendada algse protsessis vaja mineva vee hulka, mis seeläbi vähendab vee difundeerumisest tulenevaid probleeme.<sup>7,25</sup>

Käesolevas töös keskenduti eeskätt basaltfiibrите uurimisele. Lisaks katsetati klaas-, süsinik-,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -, tselluloosi- ja aramiidi kiu ning ristseotud polüvinüülformaali võimalikku kasutamist armeeriva materjalina.

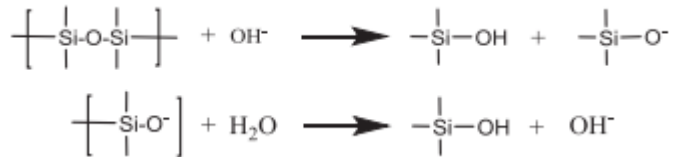
Aramiidi- ning tselluloosi kiu käitumist on laialdaselt uuritud tavabetonis<sup>26,27</sup> ning PVF'i puhul on huvipakkuvaks aspektiks võimalus moodustada armeering poorbetooni struktuuri moodustumise käigus.

## 1.5. Basalt ja basaltfiiber

Basalt on tardkivim mis tekib magma kristallisatsiooni käigus, sisaldades ~45-57%  $\text{SiO}_2$  ning jagunedes sõltuvalt ränidioksiidi kogusest andesiidseks basaldiks ning basaldiks, mis omakorda jagatakse olevenalt  $\text{SiO}_2$  küllastumisest kas toleiitseks, või aluseliseks. Kindlaid piire aga erinevate alajaotuste vahel pole. Aluselise basaldi korral on ränidioksiid basaldi esmase tekke käigus reageerinud teiste magmas sisalduvate mineraalidega, moodustades seeläbi suurema räni sisaldusega mineraale. Kuna väheneb  $\text{SiO}_2$  kogus basaldis, nimetatakse aluselist basalti ka küllastumata basaldiks.<sup>28,29</sup>

Basalt sisaldab lisaks ränidioksiidile veel mitmeid teisi karakterseid okside nagu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ja  $\text{TiO}_2$ . Eri oksiidide osakaal määrab ka basaldi sobivuse fiibri valmistamiseks ning selleks on välja töötatud kindlad massiprotsendilised vahekorrad.<sup>30,31</sup> Basaltfiibri tootmine patenteeriti 1922. aastal<sup>32</sup> ning intensiivsem uurimine algas 1950ndatel Nõukogude Liidus, kuid tulemused olid kuni 1990ndate alguseni salastatud informatsioon. Seetõttu võib basaltfiibrit kui materjali pidada võrdlemisi uueks.<sup>33</sup>

Fiibrit toodetakse kuumutades purustatud basalti sulamiseni ning surudes saadud massi läbi ekstruuder. Basaltfiibrите tootmises on esmatähtis basaldi mineraalne koostis. Fiibrите jahtumise käigus kristalliseeruvate mineraalide järjekord määrab saadava fiibri vastupidavuse ning homogeensuse. Näiteks pragunevad oliviini sisaldavad aluselise basaldi fiibrid jahtumise käigus. Kõrge ränisisaldusega basaldi sulafaasis homogeenseks saamine on aga keerulisem tulenevalt kvartsi kõrgest sulamistemperatuurist. Mineraalsest koostisest tulenevalt sobivad basaltfiibri tootmiseks eelkõige andesiitne- ning toleiitne basalt.<sup>30</sup>



Joonis 4 Basaldi lagunemine aluselises keskkonnas<sup>45</sup>

Autoklaavitud poorbetoonis eristub basaltfiiber selgelt klaas-, polüpropeeni- ning süsinikfiibrist, käitudes kristallisatsioonitsentrina ning seostudes seeläbi vahetult tobermoriidimaatriksiga. Ehkki analoogselt käitub ka näiteks kaoliin, on basalt keemiliselt tunduvalt püsivam ja vastupidavam autoklaavi kõrge rõhu ning temperatuuri kaasmõjul tekkivale korrodeerivale keskkonnale.<sup>7</sup> Basaldi lagunemisele aluselises keskkonnas annavad peamise panuse OH<sup>-</sup> ionide asendused (Basaldi lagunemine aluselises keskkonnas<sup>45</sup>Joonis 4). Kirjandusest ei tule aga selgelt välja basaltfiibrite pinna modifitseerumise viis aluselises keskkonnas, kuna eri katsetes on nähtud nii basaldi pinna karestumist,<sup>34</sup> pealispinna koorumist<sup>35</sup> kui ka aukude tekkimist kiu pinnale.<sup>22</sup> Taolised erisused võivad tuleneda näiteks erinevate basaldi tüüpide kasutamisest, kuid erinevate basaltfiibrite põhjalikku võrdlust kirjanduses ei leidu.

## 1.6. Fiibrite töötlemine

Seoses fiibrite eripäradest tulenevate probleemidega, on palju uuritud eri viise ning meetodeid kuidas parendada nende vastupidavust ning omadusi betooni keskkonnas. Sõltuvalt kasutatavast armeeringust, erinevad ka probleemid. Nii on basaltkiu kasutamise juures peamiseks probleemiks korrosioon aluselises keskkonnas, mis algab juba tobermoriidi moodustumise käigus basaldi pinnale ning jätkub autoklaavitud aereeritud betooni kõrge pH keskkonnas. Keemiliselt püsivamate fiibrite nagu süsinik- ning polüpropeeni kiudude puhul on probleemiks aga see, et seostumine betooniga toimub vaid mehaaniliselt, mistõttu AAC purunemisel libisevad need maatriksist välja.<sup>7,20</sup> Taoliste puudujääkide kõrvaldamiseks on pakutud mitmeid erinevaid võimalusi, mida üldiselt saab jagada keemiliseks ning mehaaniliseks. Probleemide vastu võitlemiseks proovitakse peaaesjalikult muuta kiudude pinda, kattes neid kas mitmete oksiidikihtidega või töödeldes neid – lõikudes, uhmerdades või karestades, suurendamaks eripinda armeeriva materjali ning autoklaavitud poorbetooni vahel.<sup>36,37</sup>

### 1.6.1. Keemiline töötlemine

Keemilises töötlemises on üheks peamiseks lähenemiseks fiibrите koostise muutmine, muutmaks eelkõige nende leelisetaluvust, lisades näiteks sulabasaldile  $ZrSiO_4$ . Basaldi puhul on leitud, et parimat vastupidavust aluselisele keskkonnale saavutab 5.7 kaaluprotsendise tsirkooniumoksiidi lisandiga.<sup>37</sup> Sama lähenemist on kasutatud ka AR-klaasfiibri (inglise k. AR – *alkali resistant*) valmistamisel, kus tsirkooni sisaldus peab aga parima leelisekindluse saavutamiseks olema juba 16-20%.<sup>37</sup>

Teiseks viisiks on juba valmis kiudude katmine kaitsva kihiga. Klaasfiibreid on kaetud stüreen-butadieeni ning mitmeseinaliste süsiniknanotorude kattedkihiga, sulgemaks kiu valmistamise käigus tekkinud nanopragusid, tõstes sel moel kiudude mehaanilist tugevust enam kui 70% võrra, mis säilis suuresti ka pärast töötlust aluselises keskkonnas.<sup>38</sup> Basaltfiibrите vastupidavuse parandamiseks on neid kaetud sol-geel meetodil  $ZrO_2$  ning  $TiO_2$  kattega, millega suudeti vältida basaltfiibri korrodeerumist küllastunud  $Ca(OH)_2$  lahuses titaanoksiidi korral 16 päeva ning tsirkoonoksiidi puhul isegi 64 päeva jooksul.<sup>35</sup>

### 1.6.2. Mehaaniline töötlemine

Süsinikfiibri näitel on uuritud kuidas mõjuvad autoklaavitud poorbetooni omadustele kiudude lõikumine, uhmerdamine, kuiv või märg jahvatamine ning liivaga karestamine. Saadud tulemuste alusel paranes AAC survetugevus peenestuse astmest sõltuvalt 6% kuni 22%, mida väiksemad olid fiibri osakesed, seda enam kristallisatsioonitsentreid tekkis. Paindetugevus kasvas aga seda enam, mida pikemad olid fiibrid, tõustes armeeringuta AAC'ga võrreldes 4% kuni 29%. Kõrgem kristalliseerumise määr tõstab lisaks survetugevusele ka termilist stabiilsust, vähendades kuumutamisel massikadu 7-20% ja deformeerumist 5-20%.<sup>36</sup>

## 1.7. Autoklaavitud poorbetooni karakteriseerimine

Autoklaavitud poorbetooni uurimiseks kasutatavad meetodid on üldiselt võrdlemisi standardsed, varieerudes pisut tulenevalt uurimustöö rõhuasetustest.

Põhilisteks AAC omadusi karakteriseerivateks näitajateks on painde- ja/või survetugevus ning tihedus. Kuna autoklaavitud poorbetooni valdav rakendusvaldkond on ehitus, on just painde- ja survetugevus need, mis määravad AAC kõlblikkuse kandva struktuurilemendina. Kuna tihedus on otseselt seotud tugevusnäitajatega on tihedus enamasti see, mille järgi tootjad

erinevaid tooteid eristavad ja võimalikke rakendusvaldkondi välja toovad. Seega on just tihedus ja survetugevus koos soojusjuhtivusega AAC uurimisel esmatahtsad.<sup>6,20,39</sup>

Olulisteks uurimismeetoditeks on XRD, XRF ning EDX uuringud, määramaks kristallisatsioonimäära ning tobermoriidi kui põhilise tugevust andva faasi hulka autoklaavitud poorbetoonis. Kuna aga erinevate kristallfaaside eristamine üksteisest on tulenevalt nende võrdlemisi sarnasest koostisest keerukas, on täpsemaks analüüsiks tihti vajalik ka kristallitüüpide visuaalne määramine, mida enamjaolt tehakse SEM'iga.

Autoklaavitud poorbetooni algne segu kerkib eelkivistumise käigus ning saavutab keskmiselt kaks korda suurema ruumala. Autoklaavimise järgselt toimub jahtumise käigus kuivamiskahanemine. Kerkimise määr sõltub sellest, kui vabalt saavad gaasid nagu H<sub>2</sub> ja veeaur segust väljuda ning kui kiirelt ja ühtlaselt poorbetoon tahkub. Lisaks õhurõhule ning keskkonna temperatuurile avaldavad betooni kerkimisele mõju ka erinevad lisandid ja armeeringud. Nii on leitud et 0.4% basaldi armeering võib AAC kerkimist vähendada 10% ning betooni voolavust pea 40% võrra. Voolavuse määramiseks mõõdetakse betooni voolavust 100 sekundit pärast lubja ning tsemendi lisamist. Selleks võetakse kindel kogus segu, valatakse see alusele ning mõõdetakse tekkiva ringi diameeter.<sup>6,20</sup>

Kuna autoklaavitud poorbetooni ei kasutata vaid struktuurse- vaid ka isolatsioonimaterjalina, on oluliseks näitajaks ka soojusjuhtivus. AAC soojusjuhtivus väheneb koos materjali tihedusega. Samuti on oluline mõõdetud proovide vee sisaldus. 10-20% vee sisaldusega proovide soojusjuhtivus võib olla isegi 6 korda kõrgem kui kuivadel proovidel.<sup>40</sup> Ometi on soojusjuhtivuse mõõtmine autoklaavitud poorbetooni uurimises tihti tahaplaanile jäetud, keskendudes vaid mehaanilisele tugevusele. Eriti oluliseks muutub see aga just armeeringute ning asenduste sisse viimisel. Näiteks on sama suure basaltfiibri ning süsinikfiibri sisaldusega autoklaavitud poorbetooni soojusjuhtivuste erinevus pea 20%.<sup>39</sup>

## 2. EKSPERIMENTAALNE OSA

### 2.1. Materjalid ja meetodid

Uuritud autoklaavitud poorbetooni proovid pärinesid Bauroc AS Kunda tehase tava- ja eksperimentaaltoodangust (Joonis 5). Proovid 1-5 olid tehtud ühe retsepti järgi ning 6 ja 7 teise. Sõltuvalt retseptist muutub lähteainete suhe ning lisatava vee kogus. Muudetakse ka sõelade suurust (väiksema mahukaaluga partiidesse lähevad väiksemad osakesed) ning autoklaavimise aega (tihedamad proovid on kauem autoklaavis). Lisaks on proovis 6 väiksem tsemendi sisaldus kui proovis 7. Proovide 5, 1, 2 ja 3 kips pärines tsisternist kus oli eelnevalt olnud kõrgema kontsentratsiooniga segu, mille jäägid võisid mõjutada järgnevate partiide omadusi. Proovide 4, 5, 6 ja 7 valmistamisel kasutati tehase standardset alumiiniumpulbrite segu, proovides 1, 2 ja 3 oli aga kasutatud erinevaid eksperimentaalseid alumiiniumi segusid.<sup>6</sup>

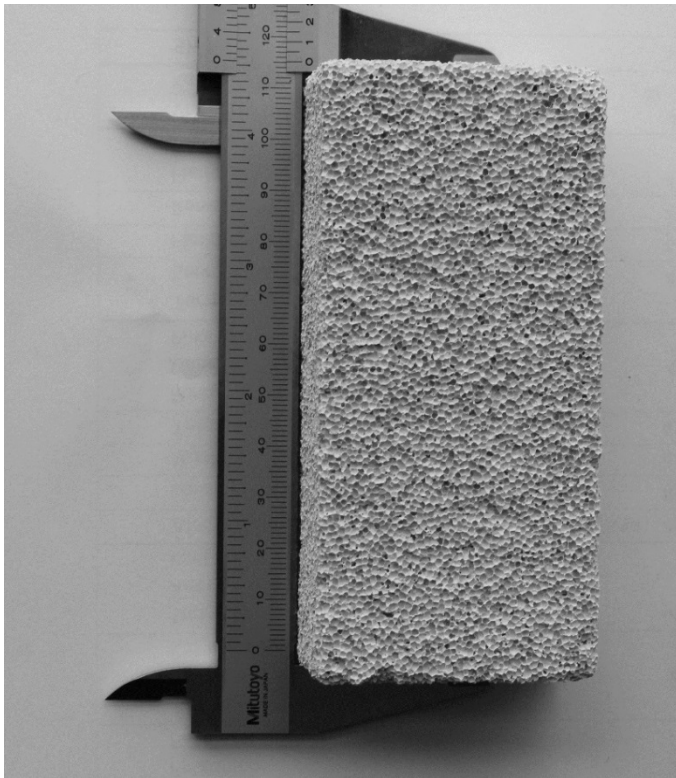
Uurimise all olnud autoklaavitud poorbetoonidest oli proovidel 1-5 ette nähtud tihedus 300 kg/m<sup>3</sup> ning survetugevus 1.8 N/mm<sup>2</sup> ja proovidel 6-7 olid vastavad näitajad 575 kg/m<sup>3</sup> ja 4.0 N/mm<sup>2</sup>. Tehases mõõdetud tegelikud näitajad kõigile proovidele on toodud Tabelis 1.

Proovi nr.	Tihedus (kg/m <sup>3</sup> )	Survetugevus (N/mm <sup>2</sup> )
1	296	1.5
2	296	1.6
3	300	1.7
4	310	2.2
5	316	1.9
6	581	4.5
7	597	6.9

Tabel 1. Bauroc AS tehases mõõdetud proovide tihedused ning survetugevused.<sup>6</sup>

## 2.2. Autoklaavitud poorbetooni proovide ettevalmistamine

Uurimise all olnud proovide vanus oli uurimise hetkeks 2-3 kuud, mistõttu olid need kõrge veesisaldusega. Võimaldamaks proovide uurimist kõrgvaakumi tingimustes, asetati kõik uurimises olnud proovid kuivatuskappi Memmet VO 500 vähemalt 24 tunniks 50°C ning maksimaalse vaakumi alla. Antud tingimustega simuleeriti Bauroc AS tehase protseduure partiiproovide ettevalmistuses, mis välistasid proovide purunemise liigselt kiire vee aurustumise tõttu.



*Joonis 5 Bauroc AS tehasest saadud algne poorbetooni proovitiikk*

Uuringute käigus tuli välja proovide lõikamise ning murdmise vaheline erinevus. Lõikamine rikkus märgataval määral proovide pinda ning lõhkus kristallstruktuure, varjestades pooridevahelist ala. Samas lihtsustas see edasisi tegevusi. Proovitükkide käsitsi murdmise järel vähenes pooridesisese puru hulk ning säilis kristallstruktuur ka pooridevahelisel alal, kuid pinna tunduvalt suurem ebatasasus raskendas nii kuldamist, kui ka SEM ning EDX uuringuid.

## 2.3. Proovide XRD ja XRF analüüs

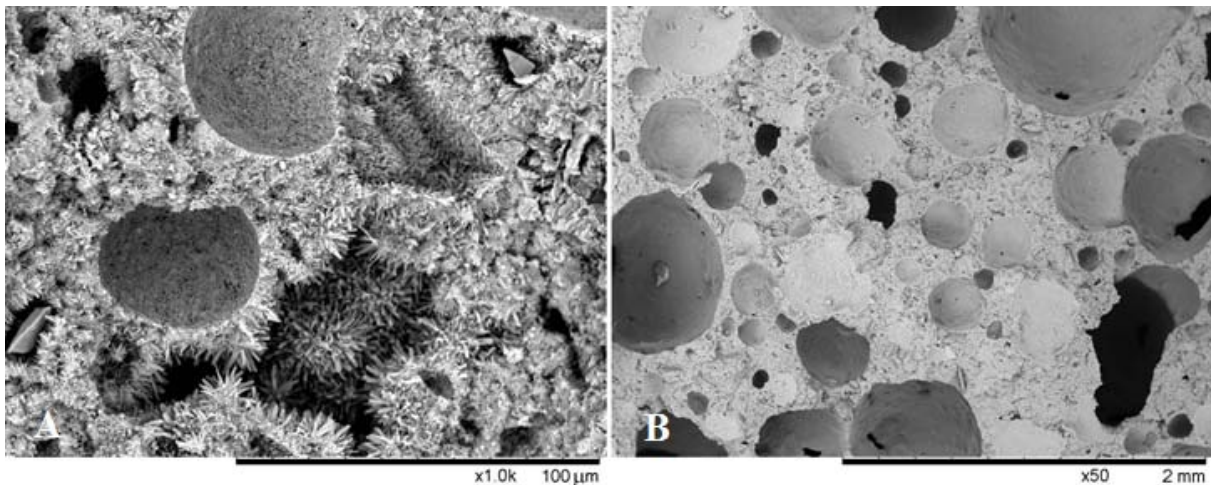
Proovide XRD ning XRF analüüsi läbi viimiseks lõigati igast proovist tükk ja kuivatati see vastavalt alapunktis 2.2 kirjeldatule. Proovide suure poorsuse tõttu polnud võimalik terveid

autoklaavitud poorbetooni tükke mõõta, mistõttu need uhmerdati. Seega karakteriseerivad saadud näidud kogu proovi, mitte lokaalseid punkte poorbetooni pinnal. Analüüsid viidi läbi Bruker-ax D8 röntgendifraktomeetriga. Saadud XRD tulemused on nähtaval Lisas 2 ning XRF mõõtmiste tulemused Lisas 3.

## 2.4. Proovide SEM ning EDX analüüs

SEM ning EDX uuringuteks oli kasutuses Hitachi TM-3000 ESEM-i Oxford Instruments SwiftED 3000 EDX analüsaatoriga. Algproovist lõigatud proovitükkide partii kaeti Leica EM SCD 500 magnetron-katja abil plaatinaga ning murtud proovide kuldamiseks kasutati Leica EM ACE 600 magnetron-katjat. Katmise ajast alates olid proovid kinnitatud kahepoolse teibiga klaasalusele ning enne uuringute algust kinnitati iga proovitüki külge ka metallist alusplaadiga ühenduses olnud juhtiva süsinikeibi tükk, vältimaks proovide laadumist uuringute käigus.

Esmalt tuli välja selgitada erisused mis võiksid olla põhjuseks eri partiide tugevusnäitajate suurele kõikumisele. Selleks kaardistati proove, määrares igas proovis tüüpiline kristallitüüp ning otsides muid proovi iseärasusi. Lisaks analüüsiti proovide üldstruktuuri, pooride jaotust, suurust, kuju (Joonis 6). Näited iga proovi üldpildist on nähtavad Lisas 1.



Joonis 6 Skaneeriva elektronmikroskoobi mikrograafid: A – pooridevaheline ala eri kristallitüüpidega, B – proovi üldpilt

EDX-iga tehti igast proovis leitud eri kristallitüübist analüüs. Lisaks uuriti igas uurimisalas ka vähemalt ühte, kuid enamasti kahte, pooridevahelise seinaga ning proovile kahe tüüpiliseima

kristalli tüübiga pooripõhja. Saadud andmete abil saadi ülevaade elemendilisest jaotusest autoklaavitud poorbetoonis esinevates kristallides.

## 2.5. AAC proovide pH mõõtmised

Kõikide AAC proovidega viidi läbi pH mõõtmised kasutades Elmeiron CPC-411 pH-meetrit. Mõõtmisteks võeti eelnevalt kuivatatud proovid, purustati või uhmerdati need, viidi puru katseklaasi, lisati vett ning viidi koheselt läbi mõõtmised, vältimaks õhus oleva CO<sub>2</sub> mõju proovide pH'le. Valitud vee kogus oli võimalikult väike ning lisati vaid piisavalt, et oleks võimalik pH mõõtmised läbi viia. Saadud tulemuste järgi määrati vahemik milles mõõdeti ka eri fiibrите leelisetaluvust. Mõõtmiste tulemused on nähtavad Tabelis 3. Kuu aega hiljem viidi läbi samade pidevalt lahuses olnud proovide pH mõõtmine. Mõõtmiste vahepealsel ajal olid viaalid suletud.

## 2.6. Armeerivate lisandite töötlemine ning uurimine

Kõigi uuritud armeerivate lisandite päritolu on toodud Tabelis 2. Kuna basaltfiibrid olid lendumise vältimiseks kaetud õliga, pesti neid esmalt petrooleetriga ning lasti õhu käes kuivada. Seejärel pandi fiibrid viaalidesse ning lisati 10 ml NaOH lahust. Kasutati kolme eri pH'ga NaOH lahust, millede pH'd mõõdetuna Elmeiron CPC-411 pH-meetriga, olid kõigi armeerivate lisandite jaoks ~10, ~11 ning ~12. Iga lahusega valmistati kaks proovi, millest ühte kuumutati 24 tundi 50°C juures ning teist hoiti toatemperatuuril. Töötamise järel pesti proovid destilleeritud veega ning kuivatati. Sama protseduur viidi läbi ka kõigi teiste uuritud fiibrитеga, vahele jäi vaid petrooleetriga pesemise etapp. Seejärel uuriti SEM-i ja EDX-i abil aluselise keskkonna mõju, kõrvutades alusega toatemperatuuril ning kõrgendatud temperatuuril töödeldud fiibreid ja PVF'i töötlemata proovidega.

Armeering:	Päritolu	Läbimõõt
Basaltfiiber	BasaltEst OÜ, Eesti (toodetud Ukrainas)	30 µm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -fiiber	ANF Technology, Ltd., Eesti	10-15 nm
Tselluloosfiiber	AS Estonian Cell, Eesti	-
Aramiidfiiber	Fibermax Composites, Suurbritannia	10-11 µm
Süsinikfiiber	Fibermax Composites, Suurbritannia	7-9 µm
Klaasfiiber	Fibermax Composites, Suurbritannia	8-10 µm
Ristseotud PVF	Bioconsult OÜ, Eesti	-

Tabel 2. Uuritud fiibrите päritolu ning kiudude läbimõõt.

## 3. TULEMUSED

### 3.1. XRD ning XRF analüüsid

XRD ja XRF analüüsid andsid üldpildi proovide mineraalsest ning elemendilisest koostisest. Peamiste mineraalidena leiti suurtes kogustes kvartsi ning tobermoriiti. Samas ei tuvastatud ühtegi teist CSH kristallfaasi. Lisaks leiti vähesel määral  $\text{CaSO}_4$ . Teiste tuvastatud ühendite osakaal jäi müra tasemele (Lisa 2). See annab alust arvata et teiseste kristallstruktuuride esinemine on üldpildis vähene ning üldiselt domineerivad autoklaavitud poorbetoonis ootuspärased ühendid.

Proovid millede tugevusnäitajad on madalamad, näitavad kõrgemaid kvartsi piike, mis viitab mittetäielikule autoklaavimise protsessile, ehkki teistega võrreldes selgelt madalamad tobermoriidi piigid on nähtavad vaid 6. proovi puhul. Selle põhjuseks võib olla asjaolu, et 6. proovis pole liialt lühikese autoklaavimise protsessi tõttu, alles kõrgetel temperatuuridel lahustuma hakkav  $\text{SiO}_2$  jõudnud reageerima hakata ning autoklaavimise protsess on jäänud poolikuks.

Elemendilise koostise uurimisel tulid esile 5. ning 6. proov. 5. proovis oli kõrgem kaltsiumi ning madalam hapniku sisaldus ning 6. proovis oli kõrgem räni sisaldus (Lisa 3). Taoliste ssuhteliselt suuremate kõikumiste põhjuseks oli tõenäoliselt aktiivse lubja osakaalu muutused lähteainetes. Tootmise käigus jälgitakse jooksvalt lubja aktiivsust ning vastavalt muudetakse kasutatava lubja koguhulka.<sup>6</sup>

### 3.2. Autoklaavitud poorbetooni proovide SEM ja EDX analüüs

#### 3.2.1. Seosed proovide üldstruktuuri ning tugevusomaduste vahel

Proovide üldpildi vaatlusel tulevad eelkõige esile erisused pooride suuruses ja jaotuses. Proovid 6 ning 7 on selgelt tihedama struktuuriga, proovides 4 ja 5 esinevad kõige suuremad poorid, proovides 1, 2 ja 3 on palju pisikesi poore ka pooridevahelises alas. Poorid tekivad AAC's alumiiniumpulbri reageerimisel vabaneva  $\text{H}_2$  toimel, nende jaotumine, kuju ning suurus määravad otseselt autoklaavitud poorbetooni tugevuse. Mida õhem on pooridevaheline ala ja mida enam poore on, seda nõrgem on saadav betoon. See seos avaldub selgelt proovides 6 ja 7, kus pooridevaheline ala on kordades paksem ning poorid pisemad, kui proovides 1-5.

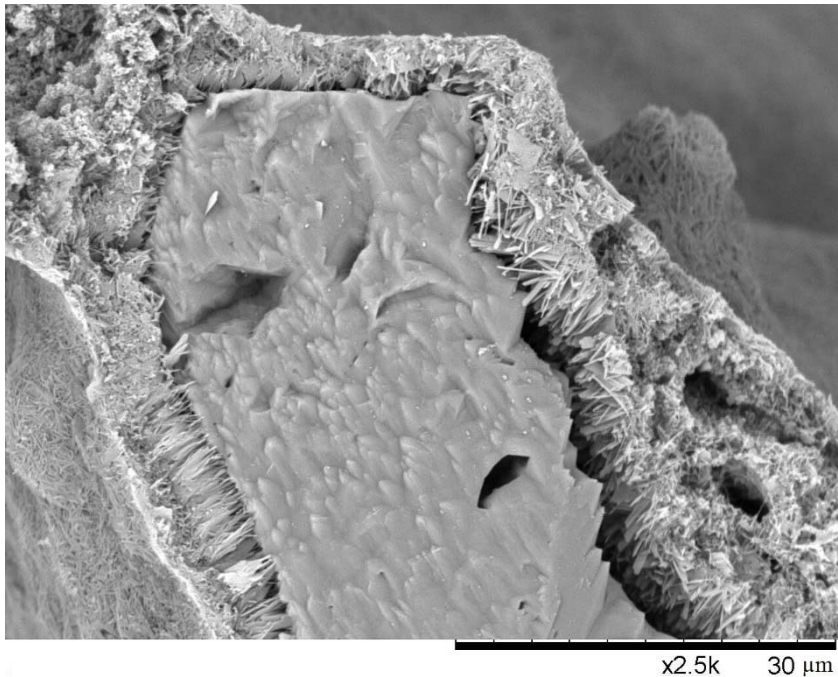
Väiksema tihedusega proovide 1-5 puhul on näha, et kõige suuremad poorid on poorides 4 ja 5, mis on aga samas kõige tugevamad. Seega ei ole pooride suurus ja materjali survetugevus otseselt seotud. Vaadeldes proove 1-3, kus on kasutatud eksperimentaalseid alumiiniumpulbri segusid, on märgata hulgaliselt pisemaid poore ka suuremate pooride vahelises alas. Taolised pisikesed poorid nõrgestavad üldist struktuuri, muutes vaheseinad veel õhemaks ning muutes poorivahed heterogeensemaks.

### 3.2.2. Seosed proovides esinevate kristallstruktuuride ning tugevusomaduste vahel

Kolm peamist leitud tobermoriidile omistatud kristallstruktuuri olid nõeljas, plaatjas ning pirdjas, milledest tugevaimaks peetakse plaatjat ning kõige nõrgemaks nõeljat. Pirdjad kristallid on vahepealseks üleminekuvormiks ning ehkki kirjanduses ei olnud välja toodud täpseid tingimusi ühe või teise vormi tekkeks, oli kauem autoklaavis olnud proovides 6 ning eelkõige 7 näha suuremaid kristalle, ehk pirdjaid ja plaatjaid.

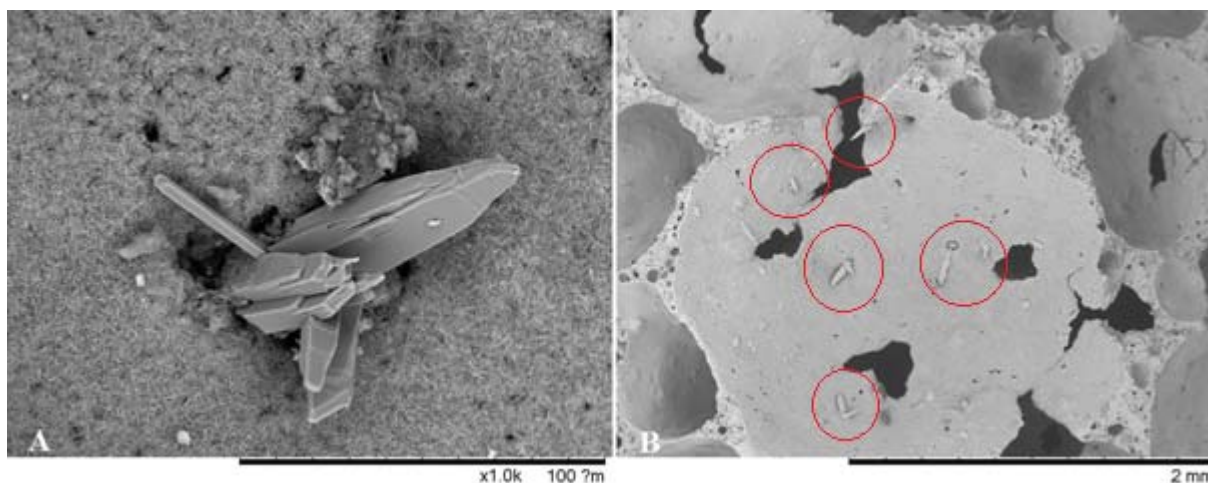
Proovis 7 avastati suurel määral pirdjaid kristalle, nõeljate kristallide osakaal oli aga väike, piirdudes üksikute pooridega. 6. proovis oli näha tunduvalt enam poorisisesid üleminekuid eri kristallitüüpide vahel ning kindlat domineerivat tüüpstruktuuri ei esinenud. Proovides 1-5 oli domineerivaks pooripõhja katvaks kristallitüübiks nõeljas ning plaatjaid kristalle (3. proovis ka pirdjaid) esines vaid pisemates poorides. Seega saab pidada nõeljaid kristalle nõrgemaks ning plaatjaid tugevamaks, mis tekivad pikema autoklaavimise käigus. Antud töös leitud seosed tobermoriidikristallide struktuuri ning tugevuse vahel ühtivad üldiselt kirjanduses välja tooduga. Kuna plaatjaid kristalle esines ka proovides 1-5, kuid vaid pisikestes poorides, on nende tekkeks vajalik autoklaavimise hilises staadiumis saabuvat lahuse koostist pooris, mis väikestes poorides on kiiremini saavutatav.

Peaaegu igas proovis leidis anomaalseid kristallstruktuure ning tulid esile iga AAC tüki iseärasused. Kõigis proovides leiti suuri, ülejäänud betoonimaatriksiga seondumata monokristalle, mis esinesid pooridevahelises alas (Joonis 7). EDX analüüsi alusel sisaldasid monokristallid suures koguses räni ning vähesel määral kaltsiumi, viidates selgelt  $\text{SiO}_2$ 'le. Mikrograafidelt oli näha, et taolised monokristallid ei seostunud ülejäänud betoonimaatriksiga. Samas on need enamasti ümbritsetud suurte tobermoriidi kristallidega, mis näitab et nende ümber olev keskkond on optimaalne kristallide kasvuks. Seega mängivad nad olulist rolli tobermoriidi tekkel, kuid liialt suured tükid ning paiknemine näiteks kitsal pooridevahelisel alal muudab pooriseina õhukeseks ning nõrgestab sellega materjali tugevusomadusi. Täpsem kontroll toodangusse jõudvate liivaterade suuruse üle aitaks vähendada erinevusi partiide vahel.



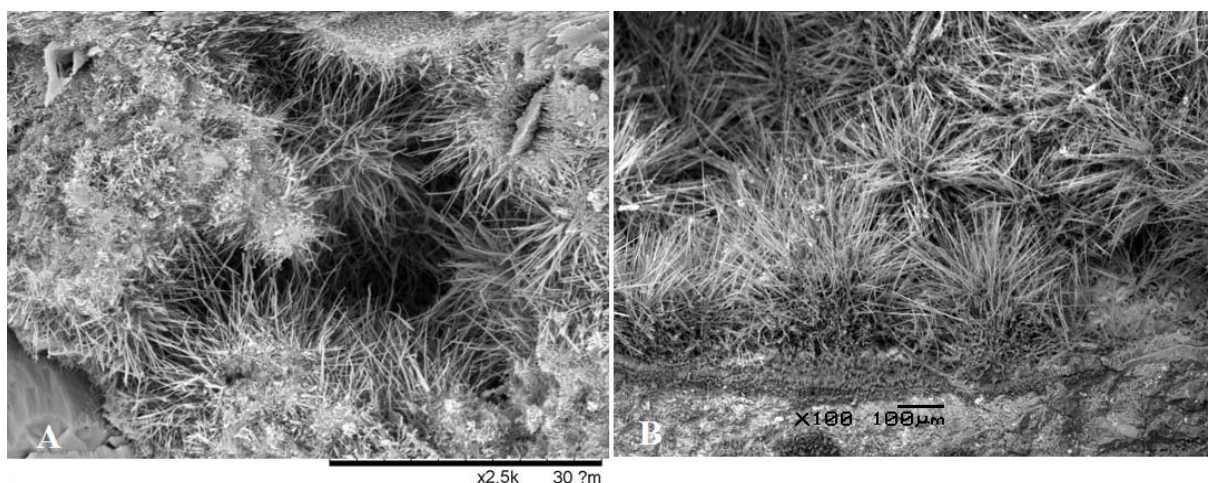
*Joonis 7 SiO<sub>2</sub> kristall pooridevahelises alas*

Proovidest 1, 2 ja 5 leiti monokristalle ka pooride seest (Joonis 8 A). EDX mõõtmiste järgi oli kristallides kõrgendatud määral väävlit ning vähesemal hulgal räni, mistõttu on alust arvata et tegemist on CaSO<sub>4</sub> kristallidega, mis on tõenäoliselt tekkinud tsemendist ning kipsist pärineva väävli kontsentreerumisel teatud poorides. Poorisisesed monokristallid esinesid pea eranditult suuremate gruppidega ühe poori siseselt, kuid ei leidunud samas vahetult kõrval asuvais poorides, viidates nende monokristallide tekkimisele pärast tobermoriidi kujunemist, harva esinevate poorisisesete tingimuste korral (Joonis 8 B). Need monokristallid olid enamasti välja kasvanud august ning nende vahetus ümbruses polnud näha suuremate tobermoriidi kristallide kasvu, nagu pooridevaheliste monokristallide puhul. On võimalik, et taolised augud on tekkinud suuremate kipsi tükkide lahustumise järel ning kui kips lõpuni ei lahustu, siis AAC jahtudes saavad olukorras, kus pooris olev vesi on küllastunud kristallide kasvuks vajalike ühenditega, alles jäänud kipsikristallidest kristallisatsioonitsentrid.



Joonis 8 A - poorisisesed  $CaSO_4$  kristallid, B –  $CaSO_4$  kristallidega poori üldpilt

Proovis 6 avastati mitmeid eri kristallstruktuure, mis kõrvutades kirjanduses leituga vastasid tõenäoliselt jenniidile ning taumasiidile või ksonotliidile (võrdlused on näha vastavalt Joonis 9 ja Joonis 10). Jenniit ( $Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6 \cdot 8H_2O$ ) on üks CSH kristallfaase, mis tekib kõrge Ca/Si suhte korral ( $Ca/Si > 1.5$ ). Olukord kus lahuses on suurel määral kaltsiumi ning vähesel määral räni valitseb eeskätt madalamatel temperatuuridel ning seega viitab jenniidi esinemine madalale temperatuurile ja lühiajalisele autoklaavimise protsessile, kus räni pole jõudnud lahustuma hakata.<sup>41</sup>

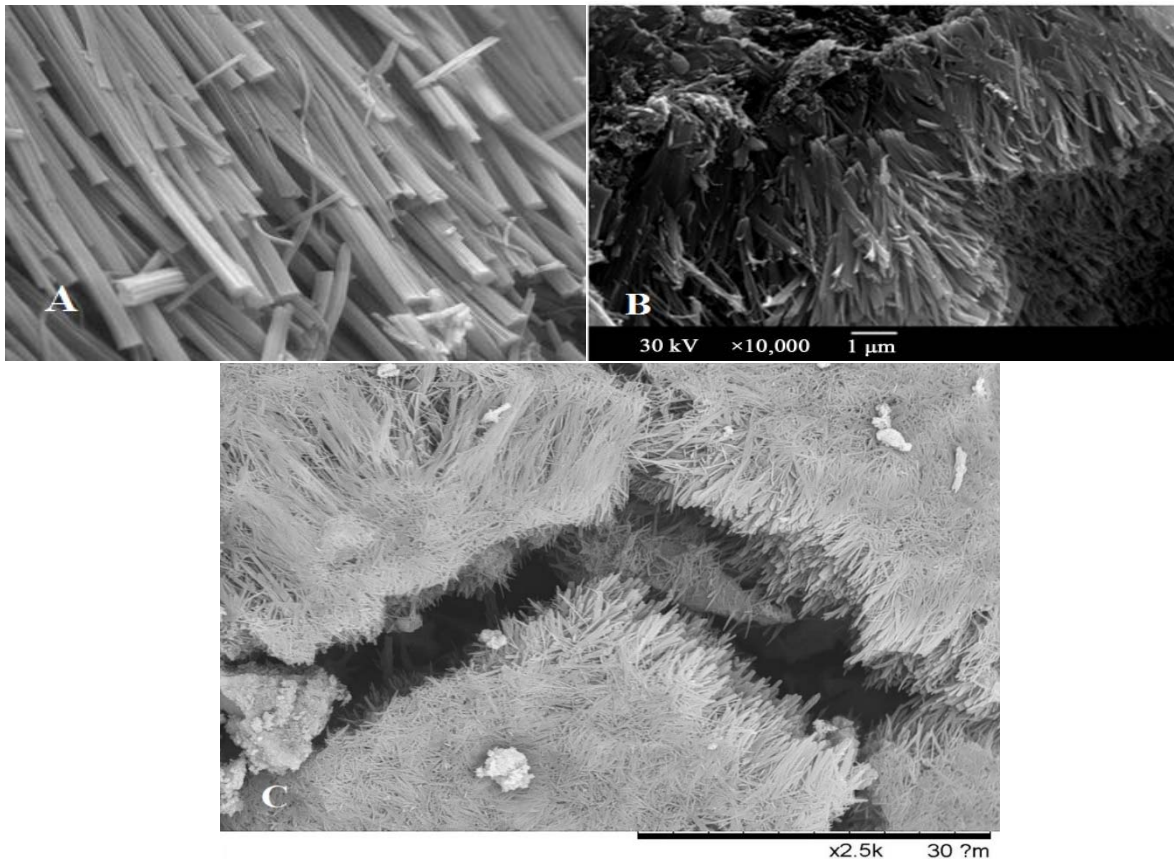


Joonis 9 A – nõeljad kristallid 6. proovist, B - jenniidi kristallid<sup>42</sup>

Lisaks leiti proovist 6 piklike tihedalt seotud kristallidega ala, mida ei esinenud üheski teises proovis. Kirjanduses leitud sarnaste kristallstruktuuride alusel võis tegemist olla kas ksonotliidi või taumasiidiga. Ksonotliit ( $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$ )<sup>43</sup> tekib kõrgetel temperatuuridel vahetult tobermoriidist ning viitab liialt pikaajalisele autoklaavimisele. Taumasiit ( $Ca_3Si(CO_3)(SO_4)(OH)_6 \cdot 12(H_2O)$ ) on aga kaltsiumsilikaadist, karbonaatioonist, sulfaadist ning

veest koosnev mineraal, mis tekib eelistatult temperatuurivahemikus 5-15°C kui CSH reageerib  $\text{CaCO}_3$ 'ga ja vabade sulfaadiioonidega niiskes keskkonnas.<sup>44</sup> CSH osakaal autoklaavitud poorbetoonis on aga seda kõrgem, mida lühiajalisem on autoklaavimise aeg, kuna hilisemates etappides teiseneb see tobermoriidiks, ksonotliidiks vms. (vt Joonis 2).

EDX analüüsi alusel sisaldasid kristallid väävlit, mis annab alust arvata, et tegemist on taumasiidiga. Taumasiidi esinemine toetab XRD analüüsi, näidates et 6. proovi autoklaavimise protsess on olnud liialt lühike,  $\text{SiO}_2$  pole jõudnud piisaval määral lahustuda, mistõttu on autoklaavitud poorbetoonis vähesemal määral tobermoriiti. Selle tekkimisele eelnevad CSH vaheetapid on aga madalatel temperatuuridel reageerinud kipsist ning tsemendist pärinevate sulfaatioonidega. Taumasiit seostub aga otseselt taumasiitse sulfaadi rünnakuga, mis ohustab pea kõiki betooni tüüpe. Taumasiidi tekkega kaasneb betooni paisumine, murenemine ning killustumine.<sup>44</sup> See on nähtav ka Joonis 10.



Joonis 10 A – taumasiit,<sup>46</sup> B - ksonotliit,<sup>12</sup> C - kristallstruktuur 6. proovist

Leitud seosed, defektid ning kõrvalised mineraalstruktuurid aitasid selgitada Bauroc AS peatehnoloogi hinnanguid, mõõtmiste- ja tootmisandmeid. Näiteks suudeti proovides 1, 2 ja 5 leitud monokristallid seostada tootmisprotsessi iseärasuste tõttu partiidesse sattunud tavalisega

võrreldes suurema kipsi kogusega. Samuti leidis kinnitust 6. proovi liialt lühiajaline autoklaavis viibimine.<sup>6</sup>

Enam kui 70 EDX uurimise koondtulemuse alusel pole betooni peaelementide, räni, kaltsiumi ning hapniku sisaldustes märgatavaid trende ja seoseid nende osakaalu ning tugevusnäitajate vahel. Saadud tulemused kattusid üldjoontes ka XRF mõõtmistega.

### 3.3. Leitud seosed proovide tugevusomaduste ning struktuuride vahel

Proovi nr.	Proovi eripärad	Tõenäoline põhjus	Mõju survetugevusele
1 ja 2	Pooridevahelises alas esines palju mikropoore	Antud proovi valmistamisel kasutati eksperimentaalset alumiiniumpulbrit, mis tõenäoliselt disperseerus proovis peene pulbrina, tekitades palju pisikesi poore üle terve proovi maatriksi.	Mikropoorid muudavad pooridevahelise ala heterogeensemaks, mis nõrgestab AAC üldist struktuuri, muutes lihtsamaks pragude tekkimise.
	Pooride sees esinesid CaSO <sub>4</sub> kristallid	Kasutatud kipsi tükid on olnud liialt suured ning autoklaavimise aeg liiga lühike, mistõttu ei jõudnud kips lõplikult lahustuda. Alles jäänud kristallid said aga sulfaatioonide kõrge kontsentratsiooni korral pooris, käituda kristallisatsioonitsentrina.	Suur kogus kontsentreerunud väävliühendeid soodustavad mitmete teiseste, betooni kahjustavate ühendite teket, mis vähendavad ka AAC üldist survetugevust
3	Proovis domineerisid nõeljad kristallid, pooridevahelises alas oli palju pisikesi pirdjate kristallidega poore	Antud proovi valmistamisel kasutati eksperimentaalset alumiiniumpulbrit, mis tõenäoliselt disperseerus proovis liialt peene pulbrina, tekitades palju pisikesi poore üle terve proovi maatriksi.	Ehkki selles proovis oli paljudes poorides plaatjaid ja pirdjaid kristalle, olid need siiski vaid väikestes poorides. Tugevamate kristallide positiivne mõju survetugevusele ei suutnud üles kaaluda suurte pooriseinte nõrgestamise efekti.

4	Poorid olid tunduvalt suuremad kui proovides 1-3. Pooridevahelises alas esines väga vähe mikropoore. Pooride seinad olid homogeensemad.	See proov on näide Bauroc AS'i tüüpilisest toodangust, kus kasutatud oli tavapärasest koguses kipsi ning kasutati optimaalset alumiiniumpulbrite segu.	Vaatamata suurtele pooridele, olid pooriseinad tunduvalt homogeensemad ning materjali survetugevus madala tihedusega proovidest selgelt kõige kõrgem.
5	Pooride sees esinesid $\text{CaSO}_4$ kristallid	Kasutatud kipsi tükid on olnud liialt suured ning autoklaavimise aeg liiga lühike, mistõttu ei jõudnud kips lõplikult lahustuda. Alles jäänud kristallid said aga sulfaatioonide kõrge kontsentratsiooni korral pooris, käituda kristallisatsioonitsentrina.	Suur kogus kontsentreerunud väävliühendeid soodustavad mitmete teiseste, betooni kahjustavate ühendite teket, mis vähendavad ka AAC üldist survetugevust
6	Pooridevahelises alas esines väga suurel määral $\text{SiO}_2$ kristalle	$\text{SiO}_2$ monokristallide esinemine viitab ebatäielikule autoklaavimise protsessile. Liiva osakesed ei jõudnud autoklaavimise käigus piisavalt lahustuda, et $\text{Ca(OH)}_2$ 'ga reageerides moodustada tobermoriiti. Samuti oli antud proovis väiksem kogus tsementi, mistõttu oli lahustunud $\text{Ca(OH)}_2$ kontsentratsioon madalam	Ehkki üldine pooride struktuur oli väga sarnane seitsmendale proovile, oli 3% väiksema tiheduse juures 33% väiksem survetugevus.
	Avastati mitmeid teiseseid kristallstruktuure - taumasiiti ning jenniiti	Taumasiidi moodustamine lagundab betooni struktuuri. Jenniidi teke viitab aga lähteainete ebatavalisele bilansile	

	XRD uurimise alusel oli tobermoriidi osakaal antud proovis kõige madalam.	Tobermoriidi kui AAC'le tugevust andva mineraali vähene hulk viitab ebapiisavale autoklaavis viibimise ajale, kuna tobermoriit hakkab tekkima autoklaavimise hilistes staadiumites.	
7	Peamine pooriseinu kattev tobermoriidi kristalli tüüp oli pirdjas, erinevalt väiksema tihedusega proovidest 1-5, kus domineerivaks olid nõeljad kristallid	7. proov oli kõige pikemalt autoklaavis, seega võib järeldada, et pikema autoklaavimise perioodiga kasvavad ka suuremad ning tugevamad kristallid.	Kirjanduse alusel tugevnevad tobermoriidi kristallid järjekorras nõeljas→pirdjas→plaatjas, mida kinnitab ka asjaolu, et 7. proov oli selgelt kõrgeima survetugevuse väärtusega.

### 3.4. Autoklaavitud poorbetooni proovide pH määramine

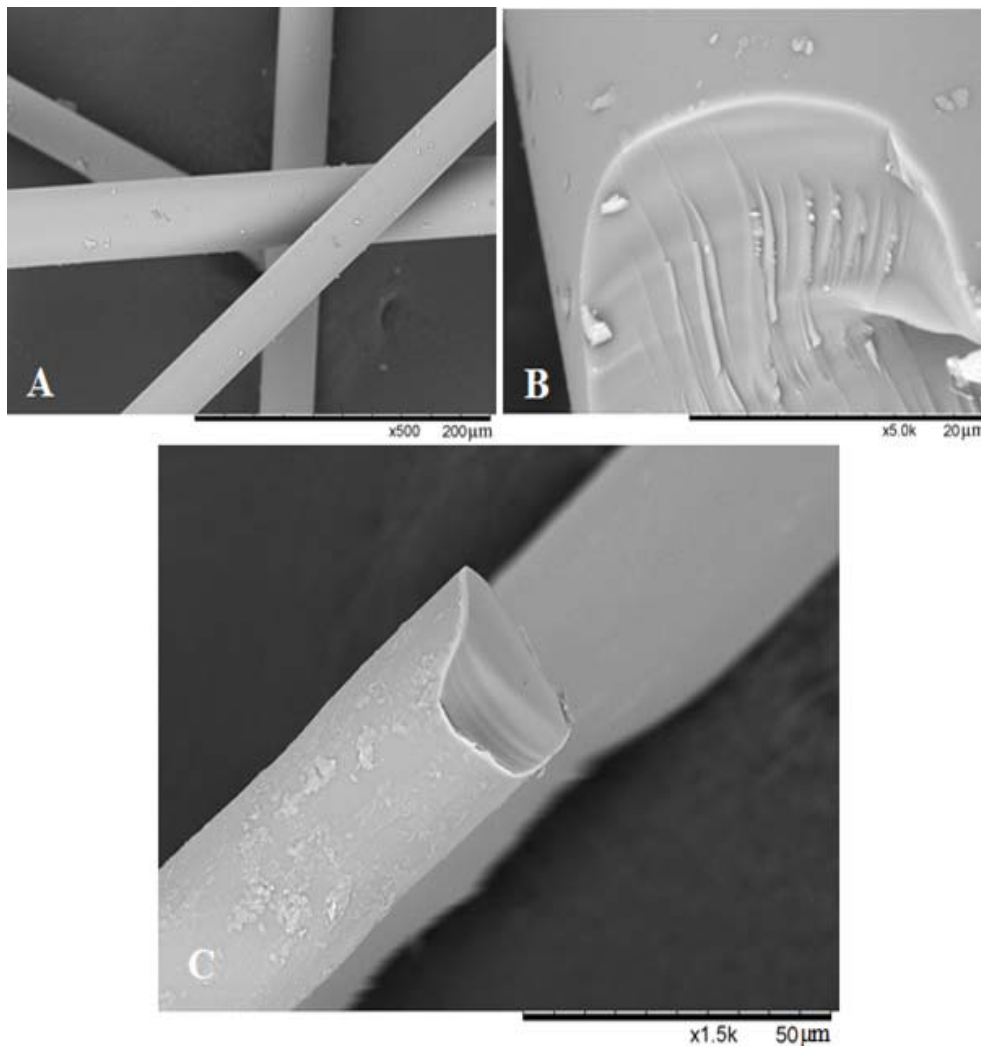
AAC proovide pH mõõtmiste alusel saab väita et eri tihedusega proovide pH erines vähe, vahemikus pH 10-11. Sealjuures andsid sama tulemuse koheselt mõõdetud ning kuu aega leotatud proovid.

Proovi nr.	Mass (g)	Vesi 1:7 (ml)	pH (koheselt mõõdetuna)
1	0.9736	6.8152	10.30
2	1.2888	9.0216	10.73
3	1.3345	9.3415	10.58
4	1.1415	7.9905	10.83
5	1.0915	7.6405	10.52
6	1.6259	11.3813	10.27
7	1.9574	13.7018	10.44

Tabel 3. pH-mõõtmiste tulemused

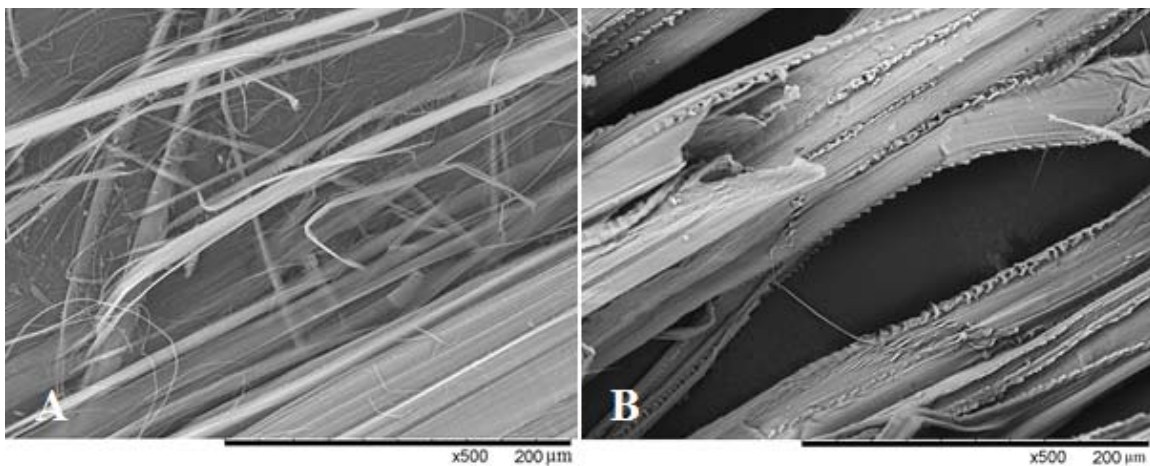
### 3.5. Aluselise keskkonna mõju armeerivatele lisanditele

Basaltfiibrite töötlemisel aluselises keskkonnas ilmnesid kõigil 24 tundi 50°C hoitud proovidel jäljed korrosioonist (Joonis 11). Sarnased jäljed avaldusid ka toatemperatuuril pH 12.7 lahuses hoitud fiibritel, kuid mitte madalamatel pH olnud fiibritel. Kiudude pind oli muutunud krobelisemaks ning EDX analüüs näitas, et kasvanud oli süsiniku ning hapniku osakaal proovi pinnal, mis on märk proovide karboniseerumisest. Reaktsioon oli toimunud ühtlaselt kogu kiu pinnal. Seega toimus käesolevas töös uuritud fiibrite korral pigem kiu pinna karestumine kui koorumine. Taoline karestumine suurendab aga basaldi eripinda ning võimaldab kiul paremini käituda kristallisatsioonitsentrina. Läbi viidud katse ei simuleeri küll otseselt basaltfiibri käitumist autoklaavitud poorbetoonis, kus kiu pinnale võivad tekkida augud,<sup>22</sup> kuid annab siiski lootust, et autoklaavitud poorbetooni keskkonna mõju uurimises olnud kiule, pole hävitav.



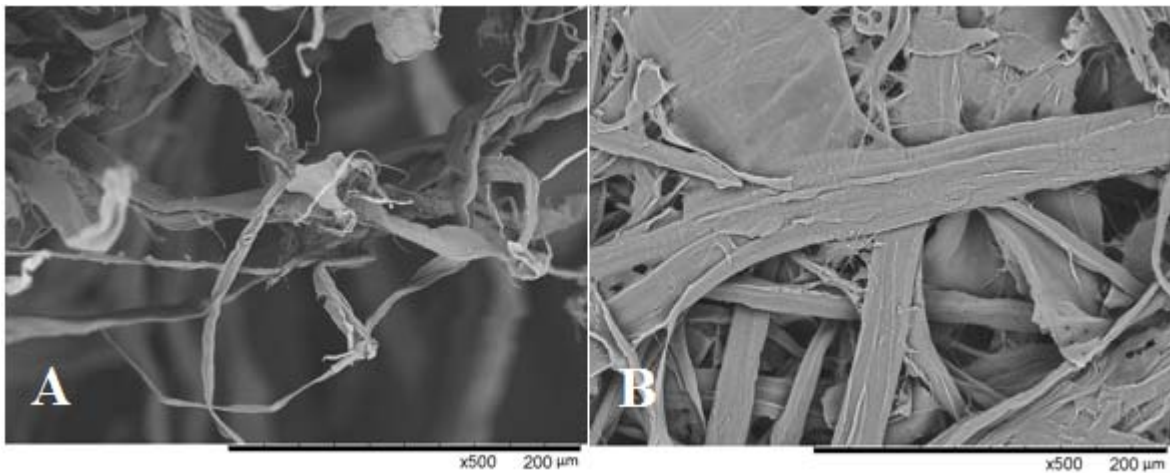
Joonis 11 Kuumas leeliselahuses töödeldud ja töötlemata fiibrid: A - töötlemata basaltfiiber, B - töötlemata basaltfiiber, C - leelisega töödeldud basaltfiiber

$\text{Al}_2\text{O}_3$  nanofiibreid töödeldi suuremate kimpudena, kuid SEM uuringute käigus oli üksikuid fiibreid näha üle terve kimbu pinna (Joonis 12 A). Töötlemise järgselt tekkisid aga ka ilma termilise töötletusega proovidel sakilised moodustised piki kimbu pinda (Joonis 12 B) ning termiliselt kahe kõrgeima pH'ga lahuse keskkonnas töödeldud kimpude pinnad muutusid siledaks, ehk kadusid töötlemata ning nõrgemalt aluselises keskkonnas nähtavad üksikud kiud. Uuritud  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  on aktiivsem  $\alpha$  faasist, mistõttu oleks  $\alpha$  faas ehk sobilikum antud rakenduses kasutamiseks, kuid selle kasutamist piirab majanduslik aspekt ning kättesaadavus. Seega ei ole  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanofiibri edasine katsetamine betooni keskkonnas hetkel läbi viidud katsete alusel perspektiivikas.



Joonis 12 Kuumas leeliselahuses töödeldud ja töötlemata fiibrid: A - töötlemata  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kiudude kimp, B - leelisega töödeldud  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kiudude kimp

Tselluloosikiud oli ainus, mille  $50^\circ\text{C}$  juures töödeldud proovid erinesid silmnähtavalt teistest. Vaatlus SEM'iga tõi esile selged erisused – töödeldud fiibrid olid koaguleerunud ning omavahel tihedamalt seostunud (Joonis 13 A ja B). Samuti olid mõnedele kiududele tekkinud kuusnurksed moodustised ja/või augud. EDX analüüsi alusel oli pisut kasvanud süsiniku osakaal fiibrites. Taoline koaguleerumine pole kindlasti soovitatav käitumine betooni tekkimise käigus, kus see võib takistada kerkimist ning vähendada kiudude dispergeeritust. Aukude moodustumine viitab aga ohule, et aja jooksul tselluloos hävineb.



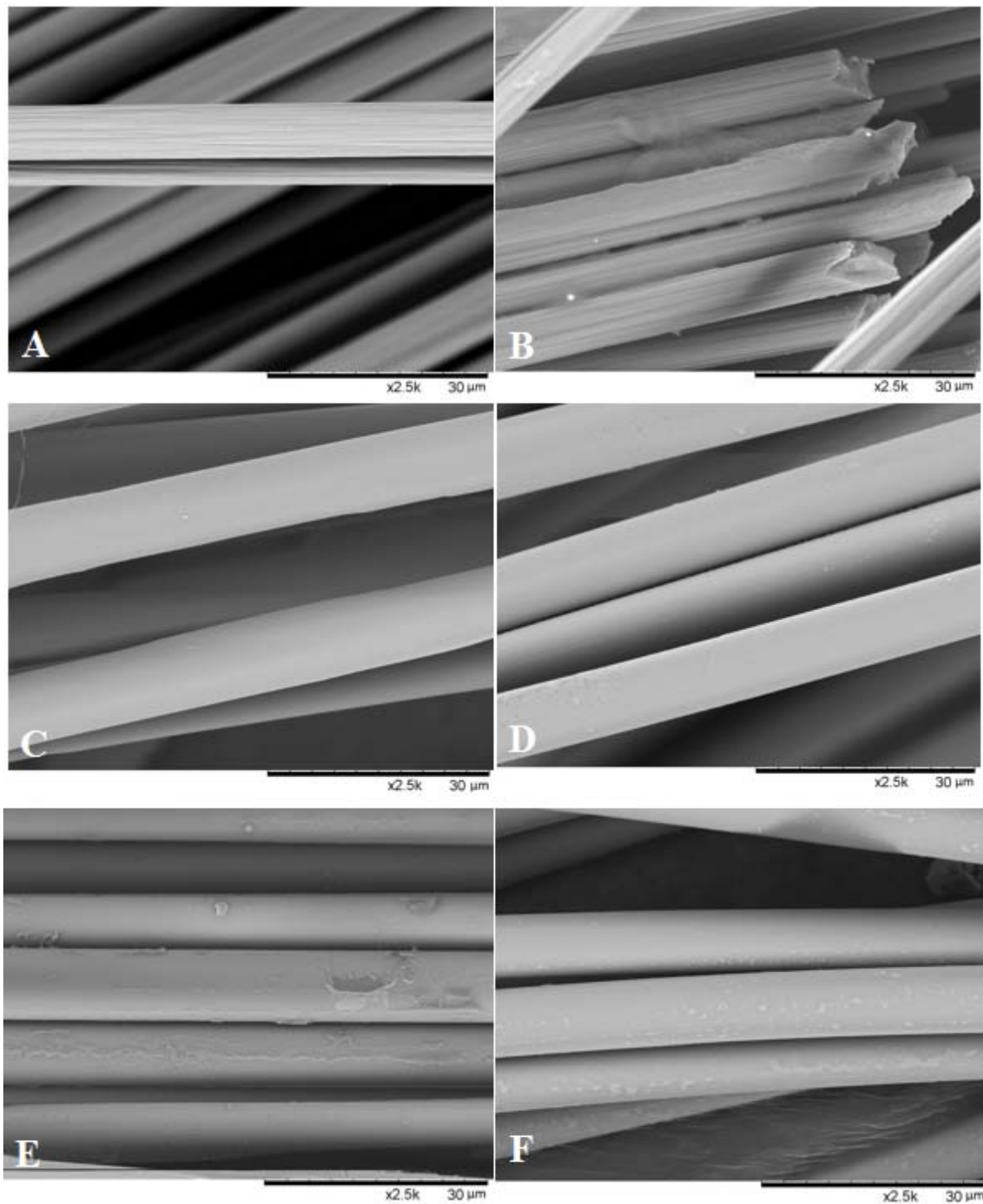
*Joonis 13 Kuumas leeliselahuses töödeldud ja töötlemata fiibrid: A - töötlemata tselluloos, B - töödeldud tselluloos*

Aramiid- ning süsinikfiibri puhul ei täheldatud ka kõige kõrgema pH'ga termiliselt töödeldud kiududel muutusi välimuses ega keemilises koostises (Joonis 14). Kirjandusest on aga süsinikfiibri puhul teada, et kuna see ei seostu otseselt autoklaavitud poorbetooni maatriksiga, tagavad selle pikad kiud pigem suure paindetugevuse, tõstes samas ka soojusjuhtivust.

Aramiidkiu puhul on ohuks kiudude liigne kõvadus, mis võib takistada AAC tükkideks lõikamist. Aramiidfiibri käitumist autoklaavitud poorbetoonis seni uuritud pole.

Klaaskiudude puhul ei tulnud esile visuaalseid muutusi, kuid EDX analüüsi alusel oli süsiniku osakaal klaasfiibri pinnal 15% tõusnud, mis viitab pinna karboniseerumisele.

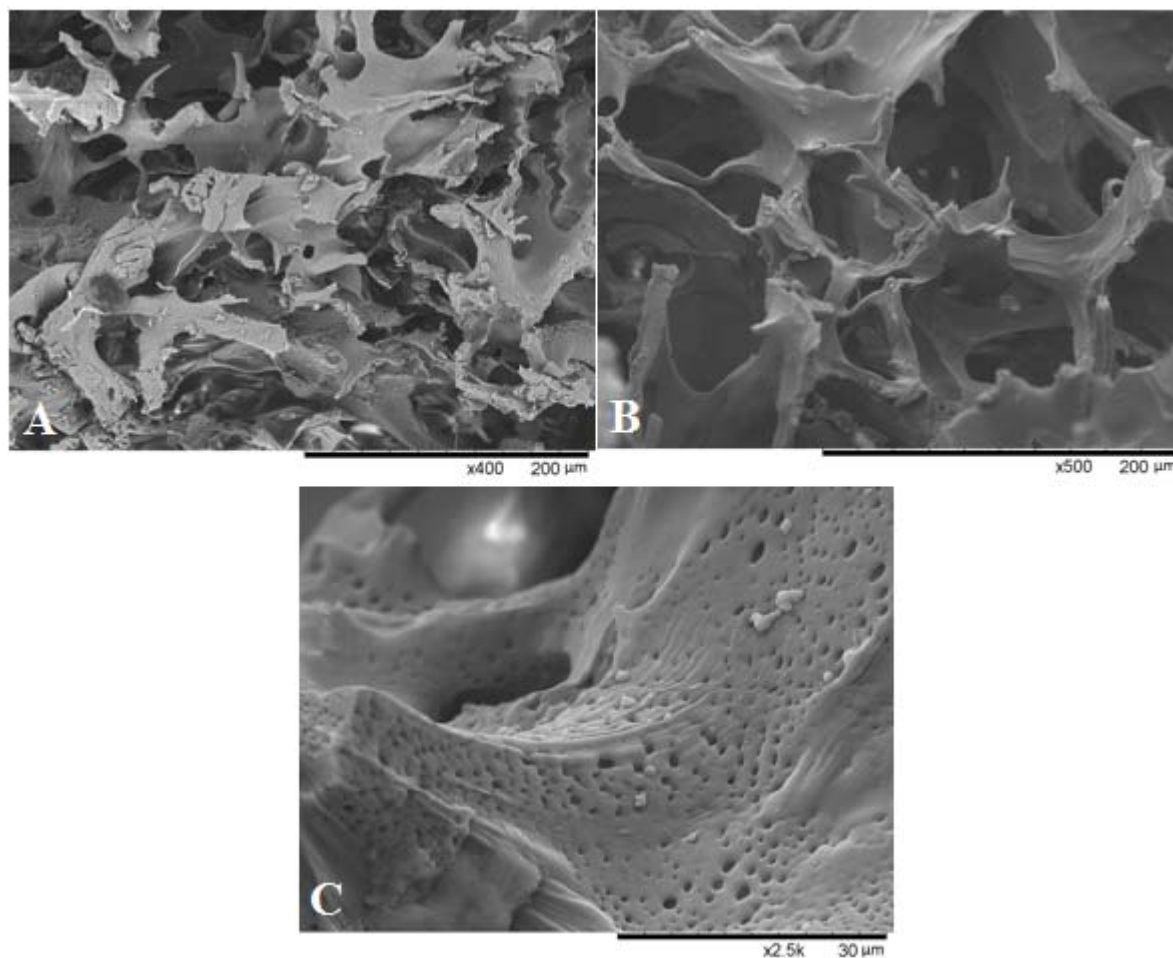
Nii süsinik- kui klaasfiibrit on ka kirjanduses laialdaselt uuritud ning antud töös leitud süsinikfiibri väga hea keemiline püsivus ning klaasfiibri väheldane korrodeerumine ühtivad varem leituga. Seega on põhjust edasi uurida aramiid-, süsinik- ja klaasfiibri käitumist autoklaavitud poorbetoonis.



*Joonis 14 Kuumas leeliselahuses töödeldud ja töötlemata fiibrid: A - töötlemata süsinikfiiber, B - töödeldud süsinikfiiber, C - töötlemata aramiidfiiber, D - töödeldud aramiidfiiber, E – töötlemata klaasfiiber, F – töödeldud klaasfiiber*

Polüvinüülformaali töötlemise järgselt tekkisid peaaegu terve PVF'i pinnale augud ning tõusis süsiniku osakaal (Joonis 15 C). Seega on küll märke leeliselise keskkonna ning temperatuuri

kahjustavast mõjust PVF'ile, kuid see pole siiski nii ulatuslik, et välistada polüvinüülformaali edasine uurimine autoklaavitud poorbetoonis.



*Joonis 15 Kuumas leeliselahuses töödeldud ja töötlemata fibrid: A - töötlemata PVF, B - töödeldud PVF, C - lähivaade töödeldud PVF'is tekkinud kahjustustest*

## Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti autoklaavitud poorbetooni ning meetodeid selle survetugevuse tõstmiseks. Autoklaavitud poorbetooni proovide iseloomustamiseks viidi läbi XRD, XRF ning EDX mõõtmised, proovide struktuuri uuriti SEM'iga. Lisaks hinnati basalt-, aramiid-, klaas-, süsinik-, tselluloosi- ning  $Al_2O_3$ -fiibrite ja ristseotud polüvinüülformaali vastupidavust leeliselisele keskkonnale. Töötati välja optimaalsed meetodid proovide ettevalmistuseks ning uurimiseks.

Mõõtmiste ja vaatluste tulemusena määrati peamised erisused proovide üldstruktuuris ning seostati need survetugevusega. Leiti kuidas käituvad eri alumiiniumpulbrid ning millist mõju poorbetooni tugevusele avaldavad suuremad liiva ja kipsi osakesed. Toodi välja, millised võiksid olla võimalikud muudatused tootmisprotsessis, muutmaks AAC struktuuri tugevamaks, vältides samas kõrvaliste, kahjulike kristallstruktuuride tekkimist.

Avastati mitmeid kristallstruktuure, mis seostati autoklaavimise protsessi ning lähteainete kvaliteedi kõikumisega. Tuvastati tobermoriidi kolm peamist kristallstruktuuri – nõeljas, pirdjas ja plaatjas. Lisaks määrati kahte eri tüüpi monokristallide (pooridevahelises alas esinev  $SiO_2$  ja poorides sees esinev  $CaSO_4$ ), jenniidi ja taumasiidi esinemine.

Hinnangud eri monokristallide ning kristallitüüpide tekkimise ja mõju kohta sobisid Bauroc AS peatehnoloogi hinnangute ja informatsiooniga. Seega võib lugeda nii kasutatud meetodikat kui saadud tulemusi edasiseks analüüsiks sobivaks.

Võimalikest armeerivatest lisanditest hinnati kõige perspektiivikamaks antud projekti edasiste eesmärkide täitmiseks basaltfiibrit, huvipakkuv võib olla aramiid. Uurides fiibrite käitumist aluselises keskkonnas välistati  $Al_2O_3$  ning tselluloosi fiibrite edasised katsetused autoklaavitud poorbetoonis

Projekti järgmistes etappides on esmatähtsad sammud:

- Armeerivate lisanditega autoklaavitud poorbetooni proovide valmistamine ja karakteriseerimine.
- Armeerivate lisandite korrosiooni ning keemilise vastupidavuse hindamine AAC maatriksis.
- Nõeljate, pirdjate ning plaatjate tobermoriidikristallide tekketingimuste täpsem analüüs.

## Summary

### Relations Between the Structure and Compressive Strength of Autoclaved Aerated Concrete

This thesis investigated autoclaved aerated concrete (AAC) and sought to find connections between its crystal structure and compressive strength. In order to characterize autoclaved aerated concrete, the samples were analysed using XRD, XRF, EDX and SEM. In addition, the possibility of using basalt-, aramid-, glass-, carbon-, cellulose-,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -fibers, or crosslinked polyvinyl-formal as reinforcing agents to increase the compressive strength, was investigated.. Optimal methods for preparing and investigating the samples were developed.

As a result of the measurements and analysis, the main crystal structures in different samples were connected with autoclaving conditions. The effect of different aluminum powders on the formation of aerated concrete matrix was described, as well as the effect of larger sand and gypsum particles. Possible alterations to the manufacturing process to improve the compressive strength while avoiding the occurrence of secondary, harmful crystals, were proposed.

Different crystal structures, which give an idea about the autoclaving process and quality of raw materials, were identified. Mainly three distinct tobermorite crystals – needle-, lath- and plate-like – were determined. In addition two types of monocystals were discovered and identified ( $\text{SiO}_2$  in the area between pores and  $\text{CaSO}_4$  crystals inside the pores), as well as jennite and thaumasite.

The assessments of why different monocystals and crystal structures develop and how they affect the overall strength of samples correlated with the estimates of Bauroc AS, the manufacturer of the investigated samples. These assessments indicate that the tests and conclusions made, are well suitable for relating the characteristics of the small samples with the properties of the batches they came from.

Basalt fiber was seen as the most promising fiber for achieving the goals set for the next steps, aramid fibers could be promising aswell.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and cellulose fiber were deemed unfit for the desired application.

Most important tasks in the next steps of the project are:

- Synthesis of reinforced autoclaved aerated concrete.
- Assessing the corrosion-resistance of reinforcing agents within the AAC matrix.

- Determination of the exact conditions for the formation of needle-, lath- or plate-like tobermorite crystals.

## Kasutatud kirjandus

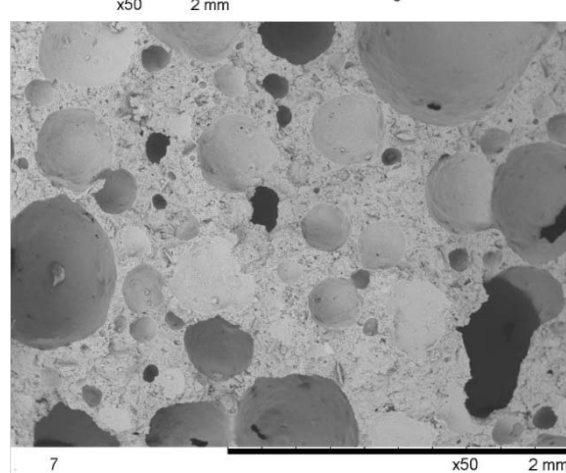
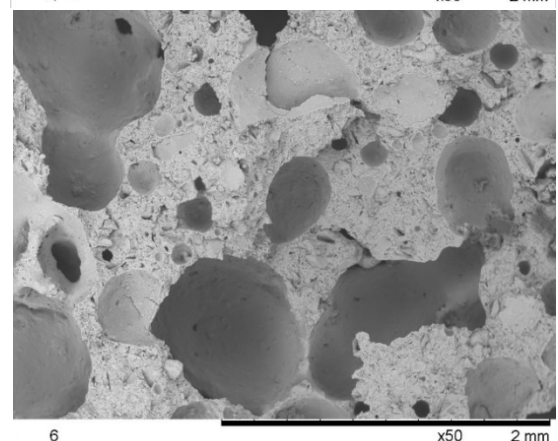
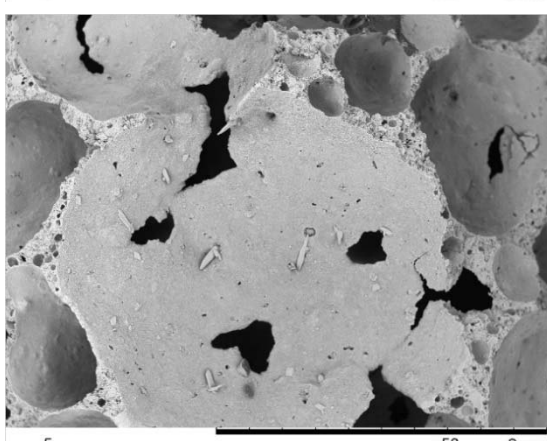
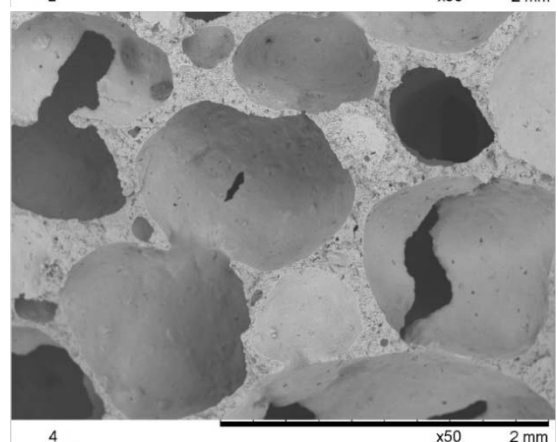
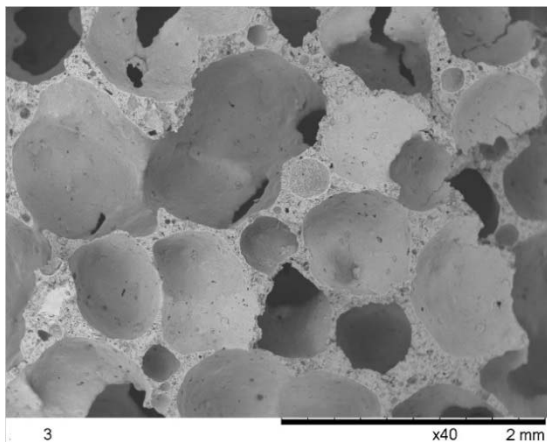
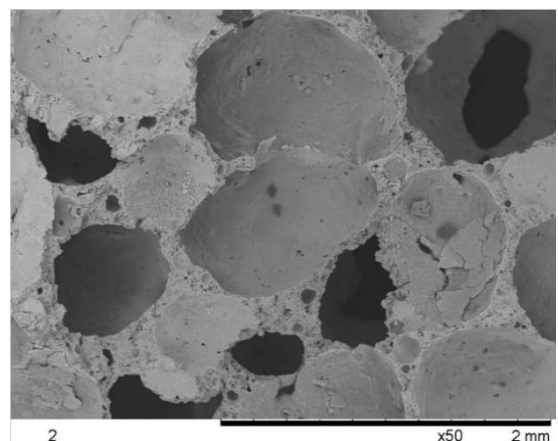
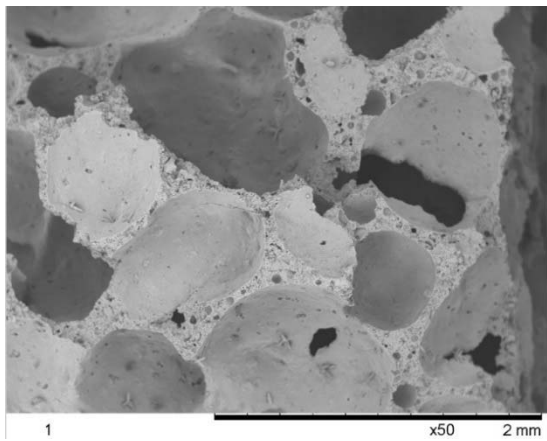
1. European Parliament, C. of the E. U. *Euroopa parlamendi ja nõukogu direktiiv 2010/31/EL, 19. mai 2010, hoonete energiatõhususe kohta*. 13–35 (2010).
2. Salumäe, M. Tselluloosilisandi mõju ränioksiidse aerogeeli mehaanilistele ja soojuslikele omadustele. (Tartu University, 2015).
3. Tatrik, K. & Pata, A. Bakalaureusetöö: Eesti kliimasse sobivat kvaliteetset ehitusmaterjali saab otse põllult. *ERR.Novaator* (2016).
4. Eriksson, A. Method of manufacturing porous material from portland cement. (1923).
5. European Autoclaved Aerated Concrete Association. About European Autoclaved Aerated Concrete Association. Available at: <http://www.eaaca.org/>. (Accessed: 2nd May 2017)
6. Bauroc AS. Isiklik suhtlus Bauroc AS tootmisjuhi Elina Liepa ja tehase direktori Karmo Kapstasega. (2017).
7. Qu, X. & Zhao, X. Previous and present investigations on the components, microstructure and main properties of autoclaved aerated concrete – A review. *Constr. Build. Mater.* **135**, 505–516 (2017).
8. Yi, S. Y., Fan, L. W., Fu, J. H., Xu, X. & Yu, Z. T. Experimental determination of the water vapor diffusion coefficient of autoclaved aerated concrete (AAC) via a transient method: Effects of the porosity and temperature. *Int. J. Heat Mass Transf.* **103**, 607–610 (2016).
9. Bonakdar, A., Babbitt, F. & Mobasher, B. Physical and mechanical characterization of Fiber-Reinforced Aerated Concrete (FRAC). *Cem. Concr. Compos.* **38**, 82–91 (2013).
10. Hooi, L. S. & Min, P. J. Potential of Substituting Waste Glass in Aerated Light Weight Concrete. *Procedia Eng.* **171**, 633–639 (2017).
11. Hartmann, A., Schulenberg, D. & Buhl, J. Synthesis and Structural Characterization of CSH-Phases in the Range of  $C / S = 0.41 - 1.66$  at Temperatures of the Tobermorite Xonotlite Crossover. 39–55 (2015). doi:10.4236/msce.2015.311006

12. Hartmann, A., Schulenberg, D. & Buhl, J. Investigation of the Transition Reaction of Tobermorite to Xonotlite under Influence of Additives. 197–214 (2015).
13. Hartmann, A. Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten und zur Morphologie von 11 Å Tobermorit in Abhängigkeit von der Reaktivität der K. (Universität Hannover, 2004).
14. Steffen, C. *et al.* Understanding of Bonding and Mechanical Characteristics of Cementitious Mineral Tobermorite From First Principles. *J. Comput. Chem.* **31**, 2967–2970 (2010).
15. Merlino, S., Bonaccorsi, E. & Armbruster, T. Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character. *Am. Mineral.* **84**, 1613–1621 (1999).
16. Galvánková, L., Másilko, J., Solný, T. & Štěpánková, E. Tobermorite Synthesis under Hydrothermal Conditions. *Procedia Eng.* **151**, 100–107 (2016).
17. Kunchariyakun, K., Asavapisit, S. & Sombatsompop, K. Properties of autoclaved aerated concrete incorporating rice husk ash as partial replacement for fine aggregate. *Cem. Concr. Compos.* **55**, 11–16 (2015).
18. Wongkeo, W. & Chaipanich, A. Compressive strength, microstructure and thermal analysis of autoclaved and air cured structural lightweight concrete made with coal bottom ash and silica fume. *Mater. Sci. Eng. A* **527**, 3676–3684 (2010).
19. Wongkeo, W., Thongsanitgarn, P., Pimraksa, K. & Chaipanich, A. Compressive strength, flexural strength and thermal conductivity of autoclaved concrete block made using bottom ash as cement replacement materials. *Mater. Des.* **35**, 434–439 (2012).
20. Laukaitis, A., Keriene, J., Mikulskis, D., Sinica, M. & Sezemanas, G. Influence of fibrous additives on properties of aerated autoclaved concrete forming mixtures and strength characteristics of products. *Constr. Build. Mater.* **23**, 3034–3042 (2009).
21. Li, M. A discussion of ‘influence of fibrous additives on properties of aerated autoclaved concrete forming mixtures and strength characteristics of products’ by A. Laukaitis, J. Kerien et al. [Construction and Building Materials 23 (9) (2009) 3034-3042]. *Constr. Build. Mater.* **25**, 2169–2170 (2011).
22. Scheffler, C. *et al.* Aging of alkali-resistant glass and basalt fibers in alkaline solutions: Evaluation of the failure stress by Weibull distribution function. *J. Non. Cryst. Solids* **355**, 2588–2595 (2009).

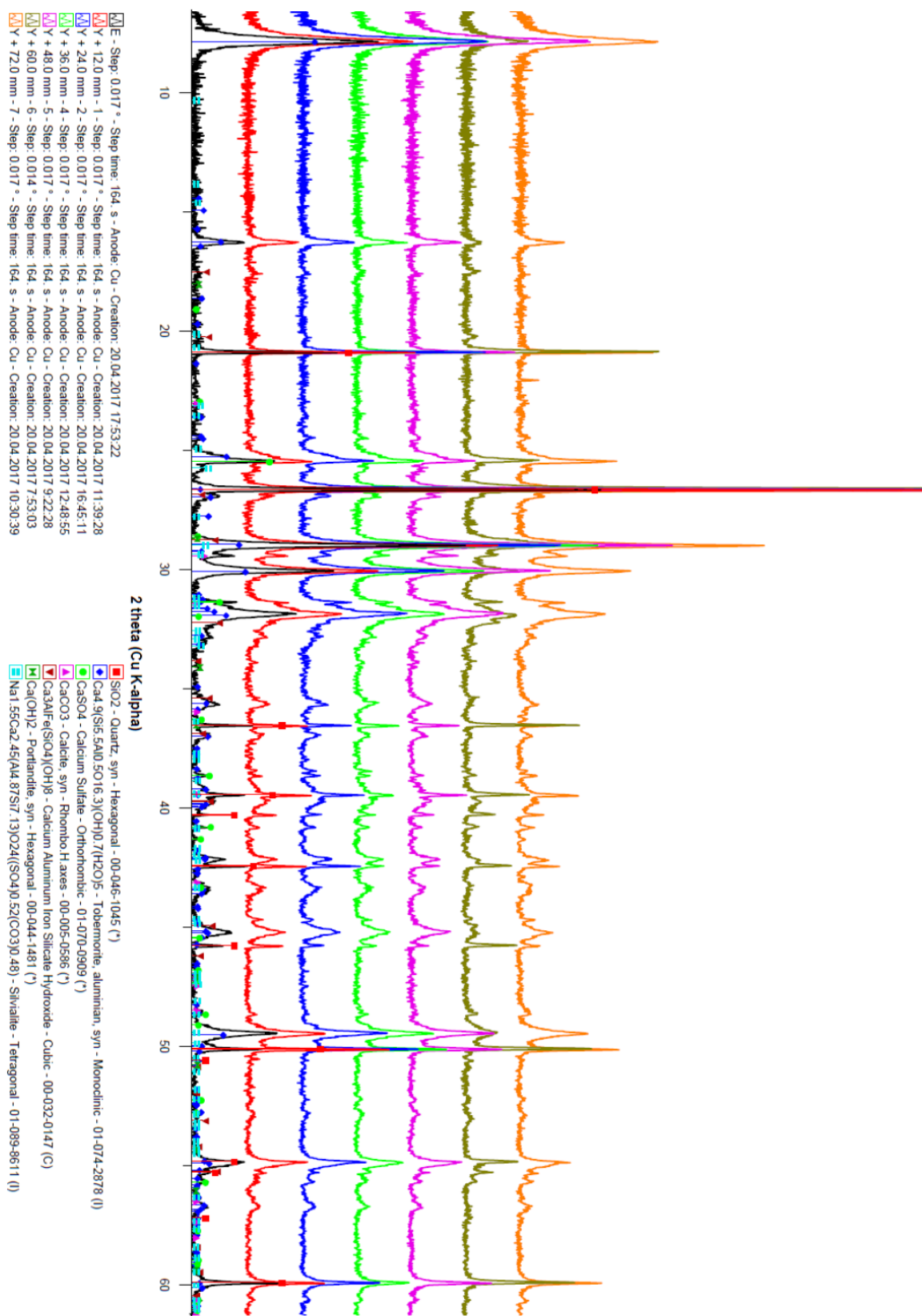
23. Berdov, G. I., Ilina, L. V, Mukhina, I. N. & Rakov, M. A. Aerated concrete with mineral dispersed reinforcing additives. *Mater. Sci. Eng* **71**,
24. Sinica, M., Sezeman, G. A., Mikulskis, D., Kligys, M. & Česnauskas, V. Impact of complex additive consisting of continuous basalt fibres and SiO<sub>2</sub> microdust on strength and heat resistance properties of autoclaved aerated concrete. *Constr. Build. Mater.* **50**, 718–726 (2014).
25. Beben, D. & Zee Manko, Z. Influence of selected hydrophobic agents on some properties of autoclaving cellular concrete (ACC). *Constr. Build. Mater.* **25**, 282–287 (2011).
26. Uchida, Y., Takeyama, T. & Dei, T. Ultra high strength fiber reinforced concrete using aramid fiber. *Korea Concr. Inst.* 978–89 (2010).
27. Soroushian, P. Cellulose fiber reinforced concrete. in (ASCE, 1996).
28. Greg Finn. SiO<sub>2</sub> Saturation Concept. Available at: <https://brocku.ca/earthsciences/people/gfinn/petrology/sio2sat.htm>. (Accessed: 14th May 2017)
29. Basaltic Volcanism Study Project (U.S.) & Lunar and Planetary Institute. *Basaltic volcanism on the terrestrial planets*. (Pergamon Press, 1981).
30. Chen, X., Zhang, Y., Hui, D., Chen, M. & Wu, Z. Study of melting properties of basalt based on their mineral components. *Compos. Part B Eng.* **116**, 53–60 (2017).
31. Torp, R. Keemilise murenemise ilmingud islandi erivanuselistes basaltsetes laavavooludes. (Tartu University, 2013).
32. Dhé, P. Filament Composed of Basalt.
33. Preto, R. *Mechanical Behavior of Basalt Fiber Reinforced Composites*.
34. Wei, B., Cao, H. & Song, S. Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment. *Mater. Des.* **31**, 4244–4250 (2010).
35. Rybin, V. A., Utkin, A. V. & Baklanova, N. I. Corrosion of uncoated and oxide-coated basalt fibre in different alkaline media. *Corros. Sci.* **102**, 503–509 (2016).
36. Laukaitis, A., Kerien, J., Kligys, M., Mikulskis, D. & Lekunait, L. Influence of mechanically treated carbon fibre additives on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete. *Constr. Build. Mater.* **26**, 362–371 (2012).
37. Lipatov, Y. V., Gutnikov, S. I., Manylov, M. S., Zhukovskaya, E. S. & Lazoryak, B. I.

- High alkali-resistant basalt fiber for reinforcing concrete. *Mater. Des.* **73**, 60–66 (2015).
38. Gao, S. L., Mäder, E. & Plonka, R. Nanostructured coatings of glass fibers: Improvement of alkali resistance and mechanical properties. *Acta Mater.* **55**, 1043–1052 (2007).
  39. Onur, Z. & Pinar, Z. The effect of different fiber reinforcement on the thermal and mechanical properties of autoclaved aerated concrete. **112**, 325–330 (2016).
  40. Jerman, M., Keppert, M., Výborný, J. & Černý, R. Hygric, thermal and durability properties of autoclaved aerated concrete. *Constr. Build. Mater.* **41**, 352–359 (2013).
  41. Moon, J., Yoon, S. & Monteiro, P. J. M. Mechanical properties of jennite: A theoretical and experimental study. *Cem. Concr. Res.* **71**, 106–114 (2015).
  42. Italiana, A. M. jennite-eds2790-02. Available at: <http://imgdb.amiminerals.it/picture.php?/1113/category/51>. (Accessed: 10th May 2017)
  43. Mineralogy Database. Available at: <http://www.webmineral.com/>. (Accessed: 29th May 2017)
  44. Rahman, M. M. & Bassuoni, M. T. Thaumaside sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation. *Constr. Build. Mater.* **73**, 652–662 (2014).
  45. Wang, Z. *et al.* Long-term durability of basalt- and glass-fibre reinforced polymer (BFRP/GFRP) bars in seawater and sea sand concrete environment. *Constr. Build. Mater.* **139**, 467–489 (2017).
  46. Graz University of Technology, I. of A. G. & Klammer, D. Thaumaside. Available at: <https://www.tugraz.at/institute/iag/research/research-in-mineralogy-hydrogeochemistry/environmental-and-applied-mineralogy/>. (Accessed: 23rd May 2017)

# Lisa 1 – Autoklaavitud poorbetooni proovide üldpildid



## Lisa 2 – XRD mõõtmiste tulemused



## Lisa 3 - XRF mõõtmiste tulemused

Proovi nr	1	2	3	4	5	6	7
Element	Massi%						
<b>C</b>	<b>0.6</b>	<b>0.6</b>	<b>0.6</b>	<b>0.7</b>	<b>0.6</b>	<b>0.8</b>	<b>0.6</b>
<b>O</b>	<b>41.6</b>	<b>41.8</b>	<b>40.8</b>	<b>40.3</b>	<b>36.2</b>	<b>40.3</b>	<b>40.8</b>
Na	0.09	0.12	0.20	0.05	0.08	0.13	0.10
Mg	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	0.6
<b>Al</b>	<b>2.3</b>	<b>2.3</b>	<b>2.4</b>	<b>2.2</b>	<b>2.3</b>	<b>2.0</b>	<b>2.1</b>
<b>Si</b>	<b>18.3</b>	<b>18.6</b>	<b>18.5</b>	<b>17.9</b>	<b>18.8</b>	<b>19.7</b>	<b>18.8</b>
P	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4
<b>S</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.0</b>	<b>1.2</b>	<b>1.1</b>
Cl	0.05	0.03	0.03	0.01	0.04	0.07	0.04
K	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.8
<b>Ca</b>	<b>31.8</b>	<b>31.6</b>	<b>32.4</b>	<b>33.9</b>	<b>36.4</b>	<b>31.8</b>	<b>32.4</b>
Ti	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Mn	0.08	0.06	0.08	0.07	0.09	0.05	0.05
<b>Fe</b>	<b>1.8</b>	<b>1.9</b>	<b>1.9</b>	<b>1.9</b>	<b>2.3</b>	<b>1.9</b>	<b>1.8</b>
Cu	0.07	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.13
Zn			0.008	0.017			
Rb	0.006		0.003		0.006		
Sr	0.046	0.052	0.049	0.062	0.056	0.058	0.044
Y	0.006		0.005	0.007	0.005	0.009	0.004
Zr	0.006			0.007			0.005

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Markus Otsus,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Autoklaavitud poorbetooni struktuuri ja survetugevuse sõltuvused“,

mille juhendaja on Tarmo Tamm,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 31.05.2017