

РОСТОВСКАЯ-НА-ДОНУ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ  
СТРОИТЕЛЬСТВА

На правах рукописи

СТУПЕНЬ НОННА СТЕПАНОВНА

ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ПРЕССОВАННЫХ КОМПОЗИЦИИ НА  
ОСНОВЕ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ГИДРАВЛИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы  
и изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Ростов-на-Дону 1994

Работа выполнена в Ростовской-на-Дону государственной академии строительства.

Научные руководители : доктор химических наук, профессор  
В. Т. Мальцев,  
кандидат технических наук, доцент  
А. Н. Юндин

Официальные оппоненты : доктор технических наук, профессор  
А. П. Зубехин  
кандидат технических наук, доцент  
А. И. Панченко

Ведущая организация : АО СевКавНИПИагропром

Защита состоится \_\_\_\_\_ 1994 г. в \_\_\_\_\_ ч  
на заседании специализированного совета Д.063.64.01 по  
присуждению ученой степени кандидата технических наук в  
Ростовской-на-Дону государственной академии строительства  
по адресу : 344022, Ростов-на-Дону, ул. Социалистическая,  
дом 162, ауд. N 232.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке академии.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 1994 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
кандидат технических наук, доцент  Ю. А. Веселев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Значительный рост малоэтажного, индивидуального строительства требует расширения производства штучных изделий, в частности, плиток для пола, подоконников, лестничных маршей, облицовочных плиток, обладающих высокой долговечностью. В этой связи определенный интерес представляет магнезиальный цемент, быстрое твердение и высокая прочность которого выгодно выделяют его в ряду других минеральных вяжущих веществ. Хорошее сцепление магнезиального камня с органическими заполнителями в сочетании с надежной защитой их от гниения предопределило основную область применения этого вяжущего для изготовления ксилолита и фибролита. Известно, что изделия из магнезиального цемента имеют ограниченное применение в связи с его недостаточной водостойкостью, которая обуславливается составом продуктов твердения. Гидроксид магния в присутствии затворителя  $MgCl_2$  значительно повышает свою растворимость, а оксихлориды магния, обеспечивающие прочность цементного камня, под действием влаги подвергаются гидролизу. Повышение водостойкости изделий на основе высокоактивных магнезиальных вяжущих позволит использовать их и в помещениях с высокой влажностью. Не менее важным является увеличение активности магнезиального вяжущего. Достижение этих целей возможно, во-первых, модифицированием магнезиального цемента добавками, способствующими образованию водостойких продуктов твердения, а во-вторых, использованием смесей с малым содержанием затворителя, что предопределяет применение жесткого прессования для их уплотнения. Уменьшения содержания затворителя одновременно приводит к устранению высолообразования. Модифицирование магнезиального цемента целесообразно осуществлять путем применения техногенных отходов, что помимо экономического дает и экологический эффект.

Все вышеизложенное позволяет считать проблему повышения прочности и водостойкости магнезиальных вяжущих, решаемую в данной работе, актуальной.

Цель работы: разработать составы композиционных магнезиальных вяжущих, обладающих повышенными прочностью, водостойкостью, воздухостойкостью и не склонных к высолообразованию.

Для достижения поставленной цели с учетом сформулированной рабочей гипотезы необходимо было решить следующие задачи:

- изучить влияние гидравлических добавок на структурообразование, фазовый и минеральный составы продуктов твердения прессованного магнезиального цемента;

- разработать способы получения композиционных магнезиальных вяжущих с добавками микрокремнезема или горелых шахтных пород;

- получить математические зависимости свойств затвердевшего вяжущего от вида и дозировок добавок, соотношения  $MgCl_2/MgO$  и давления прессования;

- исследовать влияние микрокремнезема и горелой породы на воздухостойкость магнезиального цемента и бетонов на его основе;

- провести опытно - промышленные испытания и оценить технико - экономическую эффективность предложенных композиционных вяжущих.

#### Научная новизна:

- разработаны составы и технология получения композиционных вяжущих повышенной прочности, водостойкости и воздухостойкости на основе каустического магнезита и добавок микрокремнезема или горелых шахтных пород;

- изучены физико-химические, фазовые и минералогические преобразования, связанные с процессами твердения прессованного магнезиального цемента в присутствии микрокремнезема и горелой породы: в продуктах твердения обнаружены как кристаллическая, так и аморфная фазы, представленные оксихлоридами, гидроксидом магния, а также гидросиликатами, гидроалюмосиликатами и гидроалюминатами магния, обеспечивающими повышение водостойкости магнезиального цемента;

- установлено увеличение прочности связи хлорид - ионов в модифицированном магнезиальном цементе в зависимости от вида гидравлической добавки и сроков твердения за счет образования хлорсиликатных и хлоралюминатных соединений магния, благодаря чему увеличивается водостойкость и уменьшается высолообразование затвердевшего камня;

- выявлено, что прессование как способ уплотнения оказало положительное влияние на параметры порового пространства: у

прессованных образцов из смесей без добавок и с добавками показатели однородности размера пор  $\alpha$  во всех случаях больше, а показатель среднего размера пор  $\lambda$  значительно меньше, чем у образцов из литых смесей.

Практическая значимость работы:

- разработаны составы композиционных магнезиальных вяжущих для получения прессованных изделий, предназначенных для эксплуатации в помещениях с повышенной влажностью; на эти составы получены два положительных решения Госкомизобретений на выдачу патентов РФ по заявкам N 5058172/33 от 28.01.94 г. и N 92011154/33 от 29.11.93 г.;

- получены математические зависимости прочности, коэффициента размягчения, плотности и водопоглощения от основных технологических факторов, позволяющие определить условия получения материала с заданными свойствами;

- установлено, что полусухое прессование позволяет в 2 раза сократить расход затворителя, что делает изделия более экономичными и устраняет появление высолов на их поверхности;

- рекомендуемые составы мелкозернистых бетонов на основе композиционных вяжущих апробированы на КСМ АО Ростовгражданстрой при изготовлении плиток для пола. Расчетный экономический эффект, связанный с производством прессованных плит для пола на основе композиционных магнезиальных вяжущих в сравнении с цементно-песчаными плитами, составляет 20 млн. 539 тыс. руб. (с добавкой микрокремнезема) и 22 млн. 159 тыс. руб. (с добавкой горелой породы) на 20 тыс. м<sup>2</sup> условной плитки (в ценах апреля 1994 г.).

Автор защищает:

- результаты комплексного исследования физико-химических процессов, протекающих при твердении прессованного магнезиального цемента, содержащего микрокремнезем и горелую породу;

- составы композиционных магнезиальных вяжущих с использованием гидравлических добавок микрокремнезема и горелой породы;

- результаты исследований влияния концентрации бишофита на свойства и процессы структурообразования модифицированного магнезиального цемента;

- комплексную оценку влияния технологических факторов, в частности, количества добавок, соотношения  $MgCl_2/MgO$ , давления прессования на физико-механические свойства магнезиального це-

мента:

- результаты производственных испытаний разработанных составов мелкозернистых бетонов на основе композиционных вяжущих при изготовлении прессованных плиток для пола.

**А п р о б а ц и я р а б о т ы .** Результаты исследований по отдельным разделам диссертационной работы доложены на :

- научно-технических конференциях Ростовской-на-Дону государственной академии строительства 1992-1994 гг.:

- Международной конференции "Ресурсосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций" (Белгород, 1993);

- Международной конференции "Теория и практика применения суперпластификаторов в композиционных строительных материалах" (Пенза, 1993 );

- Республиканской научно-технической конференции "Экология и ресурсосбережение" (Могилев, 1993 ).

**П у б л и к а ц и и .** Основные результаты диссертационной работы отражены в пяти публикациях и 2 заявках, на которые получены положительные решения Госкомизобретений о выдаче патентов РФ N 5058172/33 и N 92011154/33.

**С т р у к т у р а и о б ъ е м р а б о т ы .** Диссертационная работа состоит из введения, аналитического обзора, 5 глав, освещающих результаты исследований, основных выводов, списка литературы. Работа изложена на 186 страницах машинописного текста, включающих 76 рисунков, 35 таблиц, 139 наименований литературы.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е Р А Б О Т Ы

Проанализировав данные, приведенные в научной литературе, установили, что способы повышения водостойкости строительных изделий на основе хлормagneзиевого цемента весьма разнообразны и реализуются либо путем защиты изделий от увлажнения, либо за счет увеличения водостойкости вяжущего, на основе которого они изготовлены. Первое направление находится за рамками диссертационной работы и поэтому в ней не рассматривается.

Повышению водостойкости магнезиевого цемента посвящены исследования А.Х. Вурназоса, В.Ф. Журавлева, О.Б. Адомавичюте, И.П. Выродова, И.В. Яницкого, Р.Киттельберга, В.К. Бочарова, В.И. Веда, А.Я. Вайвада и др.

Интерес представляет целенаправленное воздействие на физико-химические процессы твердения магнезимального цемента путем модифицирования его гидравлическими добавками: аморфным кремнеземом, природными трепелами, опоками, диатомитами, электротермофосфорными шлаками; фосфорной кислотой, фосфогипсом, силикофосфатом и др. Но большинство из этих добавок не нашли практического применения для получения водостойкого магнезимального цемента из-за их дефицитности и сравнительно высокой стоимости. Из гидравлических добавок заслуживают внимания кремнеземсодержащие материалы, активные компоненты которых связывают продукты твердения магнезимального цемента в труднорастворимые новообразования, обеспечивающие водостойкость вяжущего. В этом случае практически не изучены микрокремнезем и горелые породы, являющиеся техногенными отходами. Использование их обеспечит не только технико-экономический, но и экологический эффект.

Но наличие в продуктах твердения труднорастворимых соединений не в полной мере устраняет причину низкой водостойкости магнезимального цемента. В присутствии свободных хлорид-ионов гидроксид и оксихлориды магния обладают повышенной растворимостью. Кроме этого, одной из проблем получения качественных изделий является устранение высолов хлорида магния на их поверхности. Однако уменьшение количественного содержания хлорид-ионов за счет снижения концентрации хлорида магния в растворе затворения приводит к снижению прочности и водостойкости изделий. Это связано с тем, что для обеспечения нормального твердения каустического магнезита необходима концентрация  $MgCl_2$  не менее 15%. Если эту концентрацию сохранить и одновременно уменьшить количество раствора хлорида магния в смеси, растворимость гидроксида и оксихлоридов магния уменьшится. Однако снижение содержания жидкости в формовочной смеси приводит к ухудшению ее удобоукладываемости и поэтому обуславливает необходимость применения более интенсивных способов уплотнения, в частности, полусухого прессования. В этом случае при одновременном уменьшении содержания затворителя увеличивается плотность материала, что должно положительно сказаться на его прочности и водостойкости.

На основании аналитического обзора была сформулирована рабочая гипотеза, суть которой заключается в следующем. Получение магнезимального цемента повышенной прочнос-

ти и водостойкости может быть достигнуто за счет уменьшения растворимости образующихся гидроксида и оксихлоридов магния. связывания растворимого  $Mg(OH)_2$  в присутствии  $MgCl_2$  в труднорастворимые соединения типа гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроалюмосиликатов магния. Это может быть достигнуто модифицированием магнезимального цемента кремнеземсодержащими и глиноземсодержащими добавками, а также использованием формовочных смесей, уплотняемых прессованием высокими давлениями.

В качестве вяжущего использовали каустический магнезит марки ПМК-75 Саткинского магнезимального завода, добавками служили микрокремнезем Стахановского завода ферросплавов (Украина) с содержанием  $SiO_2$  - 92%, горелые породы шахт Ростовской области с содержанием  $SiO_2$  - 58-64%,  $Al_2O_3$  - 19-21%,  $Fe_2O_3 + Fe_3O_4$  - 6-8%. В качестве заполнителей использовали кварцевый песок реки Дон с модулем крупности  $M_k = 1.25$ , фракционированные гранитные и мраморные пески. Формовочные смеси затворяли раствором природного бишофита ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), концентрация которого изменялась в пределах 15-30%.

Для оценки влияния микрокремнезема и молотой горелой породы на прочность и водостойкость магнезимального цемента приготавливали композиционные вяжущие с содержанием добавок от 0 до 25%. Исследование свойств композиционных вяжущих проводили на образцах - цилиндрах из теста нормальной густоты, изготовленных литьевым способом и из жестких смесей влажностью 10% прессованием под давлением 40 МПа.

Из экспериментальных данных видно, что при введении микрокремнезема в магнезимальный цемент до определенного предела прочность и литых, и прессованных образцов увеличивается. Образцы из литых смесей обладают максимальной прочностью 55 МПа при добавке микрокремнезема от 10 до 20% ; при большей его дозировке прочность образцов снижается (см. таблицу). В прессованных образцах максимальная прочность 66 МПа достигнута при меньшем количестве микрокремнезема - около 10%. Аналогичные выводы получены и для водонасыщенных образцов. Введение микрокремнезема повышает водостойкость магнезимального цемента, что подтверждается данными о коэффициентах размягчения и водостойкости образцов. Коэффициент размягчения образцов из литых смесей возрастает от 0.58 до 0.78, у прессованных - с 0.65 до 0.84. Добавка мик-



**Физико — механические свойства магнезиального цемента, модифицированного  
микрокремнеземом и горелой породой**

| N<br>п<br>п | Количество<br>добав-<br>ки,<br>мас.%, | Добавка микрокремнезема                          |                     |                                            |                                                   |                                          | Добавка молотой горелой породы                   |                     |                                            |                                                   |                                          |
|-------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|
|             |                                       | Предел прочности<br>при сжатии, МПа,<br>образцов |                     | Кэф-<br>фициент<br>размяг-<br>чения,<br>Кр | Кэф-<br>фициент<br>водо-<br>стой-<br>кости,<br>Кв | Водопог-<br>лощение<br>по<br>массе,<br>% | Предел прочности<br>при сжатии, МПа,<br>образцов |                     | Кэф-<br>фициент<br>размяг-<br>чения,<br>Кр | Кэф-<br>фициент<br>водо-<br>стой-<br>кости,<br>Кв | Водопог-<br>лощение<br>по<br>массе,<br>% |
|             |                                       | сухих                                            | водона-<br>сыщенных |                                            |                                                   |                                          | сухих                                            | водона-<br>сыщенных |                                            |                                                   |                                          |
| 1           | 0                                     | 44.0                                             | 28.8                | 0.65                                       | 0.91                                              | 9.8                                      | 44.0                                             | 28.8                | 0.65                                       | 0.91                                              | 9.8                                      |
|             |                                       | 42.0                                             | 24.8                | 0.59                                       | 0.90                                              | 13.6                                     | 42.0                                             | 24.8                | 0.59                                       | 0.90                                              | 13.6                                     |
| 2           | 5                                     | 50.0                                             | 34.5                | 0.69                                       | 1.02                                              | 8.3                                      | 44.2                                             | 32.5                | 0.74                                       | 0.95                                              | 9.4                                      |
|             |                                       | 46.9                                             | 29.5                | 0.58                                       | 1.00                                              | 11.2                                     | 42.5                                             | 26.2                | 0.62                                       | 0.92                                              | 12.4                                     |
| 3           | 10                                    | 66.0                                             | 54.7                | 0.83                                       | 1.12                                              | 5.9                                      | 45.2                                             | 36.2                | 0.80                                       | 1.0                                               | 8.1                                      |
|             |                                       | 55.7                                             | 35.5                | 0.68                                       | 1.06                                              | 10.9                                     | 44.3                                             | 29.6                | 0.67                                       | 0.95                                              | 10.0                                     |
| 4           | 15                                    | 58.9                                             | 49.5                | 0.84                                       | 1.12                                              | 5.9                                      | 46.1                                             | 39.5                | 0.86                                       | 1.06                                              | 8.0                                      |
|             |                                       | 55.9                                             | 43.6                | 0.78                                       | 1.09                                              | 9.2                                      | 44.9                                             | 33.5                | 0.75                                       | 0.98                                              | 8.8                                      |
| 5           | 20                                    | 52.0                                             | 43.1                | 0.83                                       | 1.12                                              | 6.3                                      | 48.0                                             | 43.5                | 0.90                                       | 1.14                                              | 6.9                                      |
|             |                                       | 56.9                                             | 44.0                | 0.77                                       | 1.11                                              | 8.8                                      | 45.0                                             | 39.2                | 0.82                                       | 1.02                                              | 7.9                                      |
| 6           | 25                                    | 45.0                                             | 32.0                | 0.71                                       | 1.11                                              | 6.8                                      | 46.0                                             | 33.5                | 0.73                                       | 1.03                                              | 8.9                                      |
|             |                                       | 48.0                                             | 37.0                | 0.77                                       | 1.13                                              | 7.6                                      | 46.7                                             | 39.2                | 0.84                                       | 1.08                                              | 7.8                                      |

Прим. В числителе значения для прессованных смесей  
в знаменателе значения для литых смесей

рокремнезема повышает также способность магнезиального цемента восстанавливать свою прочность после насыщения водой и последующего высушивания, что видно по изменению коэффициента водостойкости: у образцов из литых и прессованных смесей он увеличивается с 0.9 до 1.13.

Действие добавки микрокремнезема в магнезиальном цементе прежде всего связано с протеканием химических реакций между аморфной формой  $\text{SiO}_2$  и оксидом и гидроксидом магния в растворе хлористого магния с образованием труднорастворимых гидросиликатов магния, повышающих водостойкость магнезиального цемента. Это видно из данных комплексного физико - химического анализа продуктов твердения композиционных вяжущих. Из рентгенограммы (рис. 1) прессованного магнезиального цемента без добавок после 28 суток воздушного твердения видно, что в затвердевшем цементном камне присутствуют непрореагировавший оксид магния ( $d/n = 2.43, 2.11, 1.49 \text{ \AA}$ ), оксихлориды типа  $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  ( $d/n = 3.88, 2.38 \text{ \AA}$ ) и  $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  ( $d/n = 2.72, 2.39 \text{ \AA}$ ) и гидроксид магния ( $d/n = 4.78, 2.37 \text{ \AA}$ ). О преобладании гидроксида магния среди новообразований свидетельствует увеличение водородного показателя водных вытяжек из этих образцов с 3.35 (в момент затворения) до 10.30. На рентгенограмме магнезиального цемента с 10% микрокремнезема кроме рефлексов вышеуказанных соединений присутствуют рефлексы с  $d/n = 4.31, 2.25 \text{ \AA}$ , характеризующие гидросиликаты типа сепиолита  $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Образование гидросиликатов магния сопровождается возникновением гелевидной фазы, о чем свидетельствует на рентгенограмме "аморфное кольцо" с дифракционными отражениями в пределах  $5.74 - 3.46 \text{ \AA}$ . Выкристаллизовавшиеся из геля гидросиликаты магния имеют спутанноволокнистое строение, что также способствует улучшению структурномеханических свойств магнезиального цемента. Кроме того, установлено прочное связывание хлорид-ионов в модифицированном микрокремнеземом магнезиальном затвердевшем камне, что подтверждается химическим анализом вытяжек из образцов. После 28 суток твердения вымыванию водой подвергается только 58.5 % хлорид - ионов от общего содержания их в момент затворения (для сравнения, в магнезиальном цементе без микрокремнезема - 71%). По нашему мнению, это обусловлено связыванием хлорид - ионов в труднорастворимые комплексы хлоргидросиликатов магния.

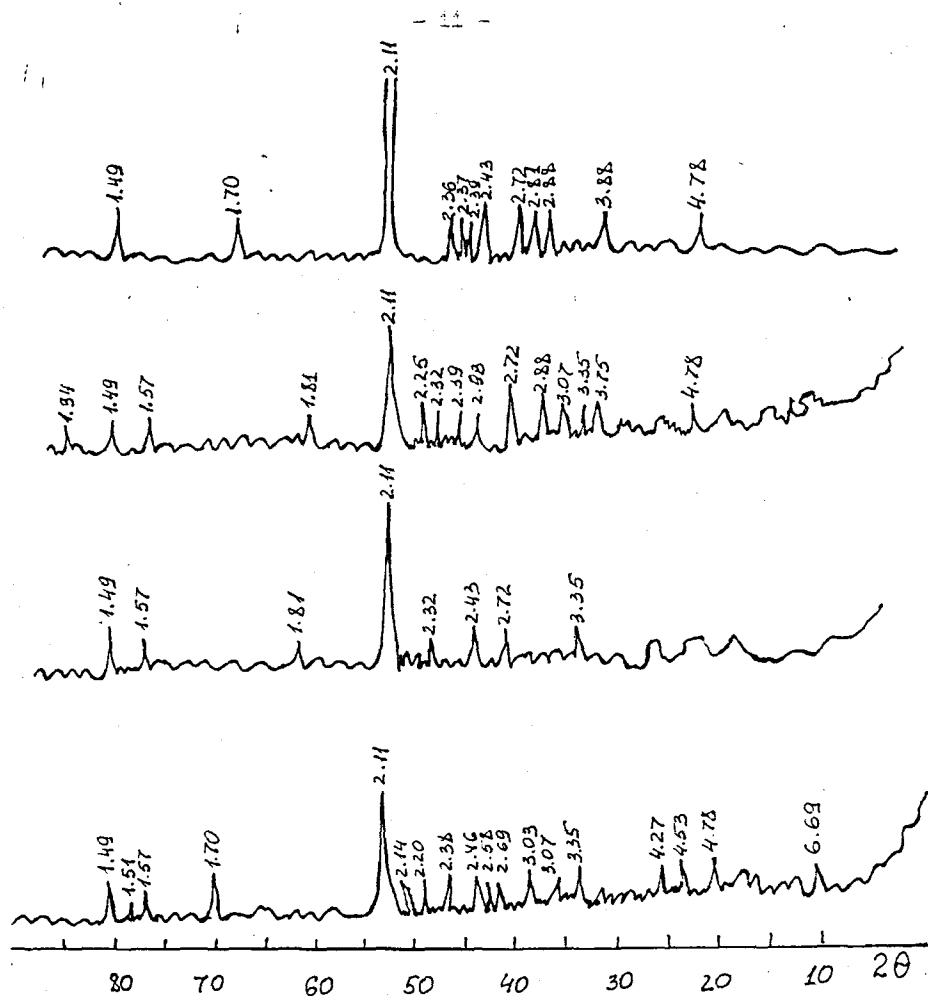


Рис. 1. Рентгенограммы прессованного магнезиального цемента после 28 суток воздушного твердения:  
 1 — без добавок; 2 — с добавкой 10% микрокремнезема;  
 3 — с добавкой 20% микрокремнезема;  
 4 — с добавкой 20% горелой породы

Увеличение содержания микрокремнезема в вяжущем изменяет характер процессов образования оксихлоридов и гидросиликатов магния. На рентгенограмме магниезиального цемента с 20% микрокремнезема новых рефлексов не наблюдается, но исчезают пики с дифракционными отражениями  $2.25 \text{ \AA}$  (сепиолит),  $3.07 \text{ \AA}$  ( $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ),  $1.34 \text{ \AA}$  ( $\text{MgOHCl}$ ),  $2.88$  и  $2.32 \text{ \AA}$  ( $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Увеличивается интенсивность рефлексов с  $d/n = 2.43, 1.49, 2.11 \text{ \AA}$ ; характерных для  $\text{MgO}$ . В целом структура очень аморфна.

Данные рентгенофазового анализа согласуются с данными ДТА. На термограммах образцов из чистого магниезиального цемента наблюдаются только эндотермические эффекты (рис. 2). Эффекты в об-

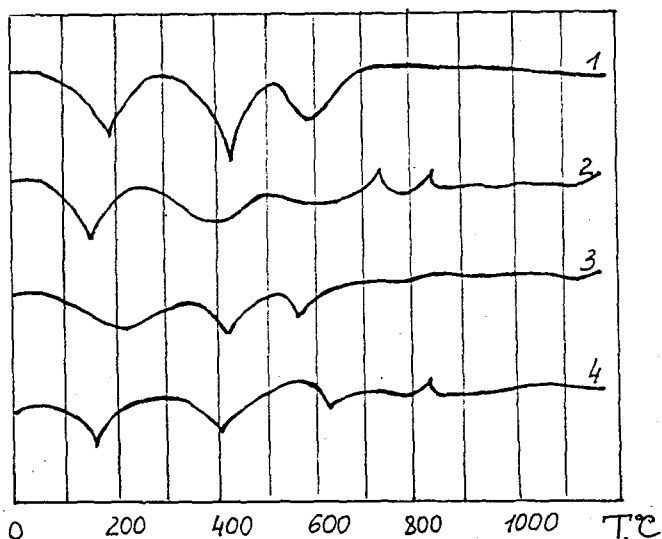


Рис. 2. Термограммы прессованного магниезиального цемента:

1 — без добавок; 2 — с добавкой 10% микрокремнезема; 3 — с добавкой 20% микрокремнезема; 4 — с добавкой 20% горелой породы.

ласти температур 80 - 220° С они относятся к дегидратации и частичному разложению оксихлоридов магния. Эндотермический эффект при T=340-410° С соответствует дегидратации  $Mg(OH)_2$ . При введении в состав вяжущего 10% микрокремнезема уменьшается интенсивность эндозффекта при 340-410° С, появляются слабые экзотермические эффекты при 720-740 и 840-860° С, свидетельствующие о присутствии среди продуктов твердения сепиолита, который в температурном интервале 720-860° С превращается в новое соединение типа хризотила. На термограмме образцов с 20% микрокремнезема экзотермические эффекты не обнаружены.

Инфракрасная спектроскопия и потенциометрические определения pH водных вытяжек подтвердили результаты рентгенофазового и термического анализов.

Присутствие микрокремнезема в магнезиальном цементе изменяет не только фазовый и минеральный состав продуктов твердения, но и структуру материала. С помощью микроскопических исследований шлифов установили, что в затвердевшем цементном камне без добавок преобладают коагуляционная и кристаллизационная структуры. В цементе, модифицированном 10% микрокремнезема одновременно присутствуют конденсационная, коагуляционная и кристаллизационная структуры. Количественное соотношение этих фаз таково, что при уменьшении истинной плотности средняя плотность увеличивается. Объяснить это можно более плотной упаковкой зерен оксида магния и микрокремнезема в связи с большей дисперсностью последнего, а также появлением гидросиликатов магния, образование которых сопровождается увеличением объема. При этом уменьшение общей пористости затвердевшего камня с 30,5 до 23,43 % сопровождается уменьшением открытой пористости с 21,0 до 12,06%, что для воздушных вяжущих является фактором, определяющим в значительной степени их водостойкость.

В присутствии микрокремнезема изменяются и параметры пор: при оптимальном его содержания в вяжущем показатель однородности пор  $K$  увеличился более чем в два раза, а показатель их среднего размера  $\lambda$  уменьшился почти в три раза. Такое изменение параметров поровой структуры способствует повышению прочности, водостойкости и воздухостойкости магнезиального цемента.

Изучение влияния молотой горелой породы на свойства магнезиального цемента показало, что основные тенденции изменения

свойств цемента такие же как и при модифицировании его микрокремнеземом. Максимальные показатели прочности и водостойкости для прессованных образцов получены при содержании горелой породы 20%. для литых - 25% (см. таблицу). Как и в случае с микрокремнеземом, с увеличением содержания горелой породы отмечается некоторое уменьшение истинной и увеличение средней плотности камня, что приводит к снижению общей и открытой пористости, особенно заметному у прессованных образцов. Так, если у литых образцов доля открытых пор уменьшается с увеличением дозировки горелой породы вплоть до 25%, то у прессованных - до 20%; при дальнейшем увеличении ее содержания объем открытых пор снова возрастает. Аналогичным образом происходит и изменение водостойкости затвердевшего камня: у прессованных образцов она максимальна при добавке 20%, а у литых - при 25% горелой породы.

На основе обработки многочисленных экспериментальных данных установлена аналитическая зависимость коэффициента размягчения от величины открытой пористости, которая независимо от вида и количества добавок, а также способа уплотнения формовочных смесей описывается уравнением прямой:

$$K_b = 1 - 0.015 P_{\text{отк.}}$$

где  $P_{\text{отк}}$  - открытая пористость, %.

Общие тенденции изменения свойств магнезиального цемента при модифицировании его микрокремнеземом и горелой породой свидетельствуют о сходстве физико-химических процессов, происходящих при твердении. Однако отличия в химическом и минералогическом составах, а также разная дисперсность добавок влияют в известной мере на фазовый состав продуктов твердения цементного камня, что в конечном счете отражается на его физико - механических свойствах. Гидросиликаты магнезия, образовавшиеся при взаимодействии гидроксида и оксида магнезия с активной формой  $\text{SiO}_2$  представлены серпентиновыми минералами  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , о чем свидетельствуют рефлексы на рентгенограмме с  $d/n = 4.53, 2.14 \text{ \AA}$  (см. рис. 1). Так как гидравлическая активность горелых пород обуславливается, кроме того, наличием в них  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то среди продуктов твердения обнаружен гидроалюмосиликат магнезия типа природного минерала полигорскита  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ .

$5\text{H}_2\text{O}$  ( $d/n = 2.20, 1.79$ ). Петрографический и химический анализы позволяют также предположить образование сложных комплексов хлоридов магния с оксидами и гидроксидами типа природных кененита  $2\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}_2(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и ширклерита -  $2(\text{Fe})\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Эти предположения косвенно подтверждаются незначительным содержанием оксихлоридов среди продуктов твердения, а также уменьшением содержания несвязанных хлорид - ионов: после 28 суток естественного твердения в магнезиальном цементе с 20% горелой породы их оказалось в 2.2 раза меньше, чем в исходном вяжущем (62.5% и 29 % соответственно), что и обусловило высокую водостойкость модифицированного вяжущего и отсутствие высолов на поверхности изделий из него.

Меньшая прочность магнезиального цемента с добавкой горелой породы в возрасте 28 суток по сравнению с прочностью модифицированного микрокремнеземом цемента объясняется, с одной стороны, уменьшением содержания быстрообразующихся оксихлоридов магния и медленным протеканием химических реакций при комнатной температуре, с другой стороны, преобладанием коагуляционной структуры, которая лишь со временем приобретает большую прочность.

Прочность и водостойкость магнезиального цемента зависят от концентрации соли затворителя. Это связано с тем, что образование стабильных оксихлоридов магния, которые обеспечивают прочность цемента, возможно лишь при определенной концентрации хлорид - ионов. При концентрации раствора  $\text{MgCl}_2$ , не обеспечивающей этого минимального значения, образовавшиеся оксихлориды магния метастабильны и не переходят в стабильную форму, а количество их мало. В этом случае преобладающий в продуктах твердения гелеобразный  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  не обеспечивает высокой прочности затвердевшего камня. Кристаллизация  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  может происходить лишь при рабочей концентрации раствора хлористого магния более 15%. Образование труднорастворимых в воде гидросиликатов и гидроалюминатов магния также связано с концентрацией затворителя. Но при использовании подвижных смесей с большим содержанием затворителя количество  $\text{Cl}^-$  ионов в несвязанном состоянии значительно, что ведет к повышению растворимости гидроксида и оксихлоридов магния и появлению высолов на поверхности изделий. Исключение высолообразования возможно за счет уменьшения объема затворителя при

одновременном сохранении его концентрации, что в свою очередь требует более интенсивных способов уплотнения формовочных смесей.

Из изученных способов уплотнения прессование при давлениях 30-50 МПа позволяет получить изделия на основе каустического магнезита более прочными и водостойкими, чем литье или вибрирование, что связано с возникновением микрокристаллических гидратных новообразований, уменьшением растворимости гидроксида и оксихлоридов магния. Уменьшение расхода затворителя исключает, кроме того, появление высолов на поверхности изделий.

Поскольку свойства изделий, получаемых по методу полусухого прессования на основе модифицированных магнезиальных вяжущих, определяются совокупностью таких факторов как количество добавки, величина соотношения  $MgCl_2/MgO$ , давление прессования, то при разработке технологических параметров производства изделий важно оценить их значимость, а также их взаимное влияние. С учетом этого были проведены исследования с применением метода математического планирования (трехфакторный эксперимент типа 3<sup>3</sup>).

В результате реализации плана эксперимента получены математические зависимости прочности, коэффициента размягчения, средней плотности и водопоглощения от основных технологических факторов, позволяющие определять условия получения материала с заданными свойствами. Установлено, что на прочность и водостойкость композиционных вяжущих большое влияние оказывает величина соотношения  $MgCl_2/MgO$ . Изменение его в исследуемом факторном пространстве сопровождается адекватными изменениями прочности и коэффициента размягчения магнезиального цемента, модифицированного как микрокремнеземом, так и горелой породой.

Практический интерес представляет взаимное влияние соотношения  $MgCl_2/MgO$  и давления прессования на прочность и водостойкость композиционных вяжущих. Установлено, что одна и та же прочность может быть получена при различных давлениях и соответствующих величинах соотношения  $MgCl_2/MgO$  (см. рис. 3). При этом при давлении прессования 40 МПа (для вяжущего с микрокремнеземом) и 50 МПа (для вяжущего с горелой породой) величина соотношения  $MgCl_2/MgO$  снижается до 0,057. Для литых смесей это соотношение находится в пределах 0,2 - 0,4.

Прессованные композиционные вяжущие на основе каустического магнезита с добавками микрокремнезема и горелой породы обла-



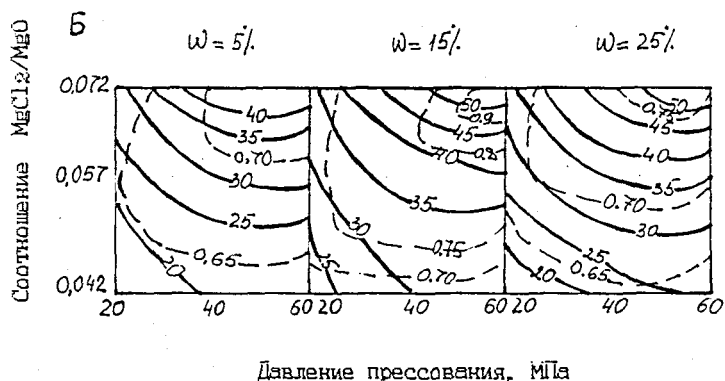
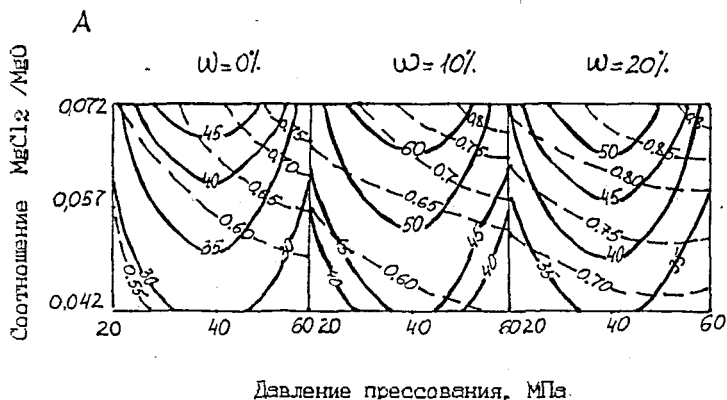


Рис. 3. Изолинии основных свойств магниевых цемента, модифицированного микрокремнеземом (А) и горелой породой (Б):

- $\omega$  — содержание добавки, мас. %:
- — — — — предел прочности при сжатии после 28 суток воздушного твердения;
- - - - - коэффициент размягчения после 28 суток воздушного твердения

дают повышенной прочностью и водостойкостью. Это дает возможность использовать их для получения бетонов с различными заполнителями, снижая при этом расход вяжущего. Интерес представляют результаты испытаний мелкозернистых бетонов с заполнителями из гранита и мрамора. Различия этих материалов, как по происхождению, так и по минералогическому составу не оказывают заметного влияния на свойства бетонов. Несмотря на уменьшение содержания вяжущего в бетонах до 20% они обладают прочностью 30-35 МПа (составы с микрокремнеземом), 25-27 МПа (составы с горелой породой) и коэффициентом размягчения 0.89 и 0.93 соответственно.

В силу малой скорости кристаллизации новообразований при комнатной температуре процессы твердения магнезиального цемента в присутствии активных кремнезема и глинозема растянуты во времени. Эти закономерности твердения цементного камня сохраняются и в бетонах, на что указывает рост их прочности на протяжении 6 месяцев. В этом возрасте прочность бетонов с горелой породой почти не отличается от их прочности на вяжущем с микрокремнеземом.

Ограниченность применения изделий из магнезиального цемента связана также с их низкой устойчивостью к попеременным увлажнению и высушиванию. Поэтому оказалось целесообразным изучить влияние микрокремнезема и горелой породы на устойчивость магнезиального цемента и мелкозернистых бетонов на их основе к циклическим увлажнению и высушиванию.

На основании результатов экспериментальных исследований установили, что при добавке 10% микрокремнезема или 20% горелой породы воздухоустойчивость примерно в 2 раза увеличивается. Объяснением этому является однородная мелкопористая структура модифицированного затвердевшего магнезиального камня, а также сложные физико-химические процессы, происходящие при циклических атмосферных воздействиях. Под действием воды и температуры продолжают процессы синтеза труднорастворимых соединений, что способствует повышению прочности и водостойкости на начальном этапе циклических испытаний. Это подтверждается фактом увеличения массы образцов на 2.5 - 3.25%, снижением величины водородного показателя. При насыщении материала водой, последняя, попадая в микротрещины, расклинивает их и, таким образом, обнажает активные поверхности непрореагировавших оксида магния, микрокремнезе-

ма, горелой породы. При повышении температуры (на стадии высушивания) до 65 С скорость химических реакций увеличивается, происходит частичное или полное "залечивание" возникших дефектов, что сопровождается увеличением прочности и плотности образцов. По мере нарастания числа циклов воздействий способность материала к "самозалечиванию" в связи с истощением резерва активности уменьшается, а сопротивляемость его к циклическим воздействиям из-за накопления усталости снижается. Деструктивные процессы начинают преобладать над конструктивными, что сопровождается быстрым снижением прочности и увеличением водопоглощения материала.

Образцы, изготовленные из смесей с заполнителями из кварцевого, гранитного или мраморного песков тоже оказались стойкими к циклическим увлажнениям и высушиваниям. При этом основные тенденции изменения их свойств при испытаниях такие же, как и при испытании образцов из смесей без заполнителей, а стойкость их к чередующимся циклам увлажнений и высушиваний выше. Увеличение воздухоустойчивости бетонов объясняется, по-видимому, тем, что гелевидные новообразования гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроалюмосиликатов магнезия способствуют возникновению дополнительных контактных зон между зернами заполнителя и цемента, что повышает сопротивляемость материала к накоплению усталости. Следует отметить, что все композиты с модифицирующими добавками после потери 25% прочности оставались достаточно водостойкими: к концу испытаний они имели коэффициент размягчения больше 0.6.

Опытно - промышленная проверка экспериментальных данных по получению прессованных изделий из модифицированного микрокремнеземом и горелой породой цементов проводилась на КСМ АО Ростов-гражданстрой. Испытания подтвердили разработанные в диссертации положения о возможности получения прочных и водостойких изделий на основе каустического магнезита, модифицированного микрокремнеземом или горелой породой с использованием полусухого прессования. Разработанные составы композиционных магнезиальных вяжущих рекомендуются для производства прессованных строительных изделий, эксплуатируемых в помещениях с влажностью более 60%. Расчетный экономический эффект, связанный с производством прессованных плиток для пола на основе предложенных вяжущих с мраморным заполнителем в сравнении с изделиями из цементно - песчаных композиций составляет в среднем около 20 млн. руб. на

20 тыс. м<sup>2</sup> условной плитки для пола ( в ценах апреля 1994 г.).

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основе проведенных всесторонних исследований разработаны составы и технология композиционных магнезиальных вяжущих, предназначенных для изготовления строительных изделий прессованием.
2. Комплексным физико-химическим анализом установлен фазовый и минералогический состав продуктов твердения прессованных смесей из каустического магнезита без добавок и с добавками. В затвердевшем магнезиальном цементе без добавок образуются преимущественно оксихлориды магния  $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  и  $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  с преобладанием гидроксида магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Магнезиальные цементы с добавками микрокремнезема и молотой горелой породы, кроме указанных выше новообразований содержат гидросиликаты магния типа серпентина  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и сепиолита  $8\text{MgO} \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В вяжущем с горелой породой обнаружены, кроме того алюмосиликаты магния типа полигорскита  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
3. Установлено увеличение прочности связи хлорид - ионов в модифицированном магнезиальном цементе в зависимости от вида гидравлической добавки и сроков твердения за счет образования хлорсиликатных и хлоралюминатных соединений магния, благодаря чему увеличивается водостойкость и уменьшается высолообразование затвердевшего камня.
4. Установлена зависимость фазового состава продуктов твердения композиционных магнезиальных вяжущих от концентрации затворителя: наиболее полно процессы образования и кристаллизации оксихлоридов, гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроалюмосиликатов магния в прессованных композициях происходят при концентрации затворителя не ниже 25% и соотношении  $\text{MgCl}_2/\text{MgO}$  не менее 0,057.
5. Модифицированный микрокремнеземом и горелой породой магнезиальный цемент после затвердевания характеризуется поровой структурой, существенно отличающейся от структуры затвердевшего немодифицированного цемента : показатель однородности размеров пор  $\chi$  у него в 2 раза больше, а средний размер пор

$\lambda$  в 3 раза меньше, чем у немодифицированного вяжущего.

6. Установлена аналитическая зависимость коэффициента размягчения от величины открытой пористости: независимо от вида и дозировки добавок, а также способа уплотнения формовочных смесей эта зависимость имеет линейный характер и описывается уравнением:

$$K_p = 1 - 0,015 \text{ Потк.}$$

7. Получены математические зависимости прочности, коэффициента размягчения, плотности и водопоглощения от основных технологических факторов: дозировок добавок, соотношения  $MgCl_2/MgO$  и давления прессования, позволяющие определять условия получения материала с заданными свойствами.
8. Выявлено, что затвердевший модифицированный гидравлическими добавками магнезиальный цемент обладает повышенной прочностью и водостойкостью при содержании микрокремнезема около 10%, а горелой породы 20%. Прочность вяжущего после 28 суток воздушного твердения составляет в первом случае 66 МПа, а во втором - 48 МПа, коэффициент размягчения 0,34 и 0,30 соответственно.
9. Прессование как способ уплотнения позволяет сократить более чем в 2 раза содержание хлорида магния в вяжущих, что обеспечивает уменьшение растворимости образовавшихся оксихлоридов и гидроксида магния и за счет этого повышение водостойкости затвердевшего камня, а также исключение высолообразования. Рациональная величина прессующих давлений находится в области 30-50 МПа.
10. Установлено положительное влияние модифицирующих добавок на воздухостойкость затвердевшего вяжущего и мелкозернистых бетонов на его основе: при одинаковой потере прочности (25%) воздухостойкость магнезиального затвердевшего вяжущего без добавок составила 30 циклов попеременных увлажнений и высушиваний, а с добавками микрокремнезема и горелой породы - 53 и 50 циклов соответственно. Устойчивость мелкозернистых бетонов к температурно-влажностным воздействиям выше, чем у вяжущих без заполнителей. Воздухостойкость их составляет 60-65 циклов попеременных увлажнений - высушиваний.
11. Разработанные составы композиционных магнезиальных вяжущих рекомендуются для производства прессованных строительных из-

делий, эксплуатируемых в помещениях с влажностью более 60%. Расчетный экономический эффект, связанный с производством прессованных плиток для пола на основе композиционных магнезиальных вяжущих с мраморным заполнителем в сравнении с цементно-песчаными плитами составляет 20 млн. 539 тыс. руб. (с добавкой микрокремнезема) и 22 млн. 159 тыс. руб. (с добавкой горелой породы) на 20 тыс. м<sup>2</sup> условной плитки (в ценах апреля 1994 г.).

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах :

1. Мальцев В.Т., Ступень Н.С. Твердение хлормagneзиального цемента в присутствии аморфного кремнезема // Тез. докл. Межд. конф. - Пенза, 1993.
2. Ступень Н.С., Мальцев В.Т., Юдин А.Н. К вопросу водостойкости магнезиального цемента / Деп. в ВИНТИ. - N 2480 -В- 92.- М., 1992.
3. Ступень Н.С., Мальцев В.Т., Юдин А.Н. Горелая порода как гидравлическая добавка в магнезиальный цемент / Деп. в ВИНТИ. - N 1131- В-93 -М., 1993.
4. Ступень Н.С., Мальцев В.Т., Юдин А.Н. Фазовый и минералогический состав продуктов твердения модифицированного магнезиального цемента // Известия вузов. Северо - Кавказский регион. Естественные науки. - 1994. - N 2.
5. Ступень Н.С. Композиционные вяжущие на основе каустического магнезита // Тез. докл. Межд. конф. - Белгород, 1993.



---

ЛР N 020818. Подписано в печать 25.07.94      Формат 60x84 1/16  
Бумага писчая. Печать офсетная. Уч. - изд. л. 1.0.  
Тираж 70      экз. С 400

---

Редакционно - издательский центр Ростовской-на-Дону государственной академии строительства  
344022, г. Ростов н/Д., ул. Социалистическая, 162.