

УДК 372.854

Н. С. Ступень

канд. техн. наук, доц., доц. каф. химии

Брестского государственного университета имени А. С. Пушкина

e-mail: chemskorp@yandex.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ТВЕРДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДА МАГНИЯ

Представлены экспериментальные данные о фазовом и минералогическом составе в системах $MgO - MgCl_2 - H_2O$ и $MgO - MgCl_2 - SiO_2 - H_2O$ в зависимости от концентрации раствора $MgCl_2$. Рассмотрены физико-химические особенности твердения композиционных кремнеземсодержащих вяжущих.

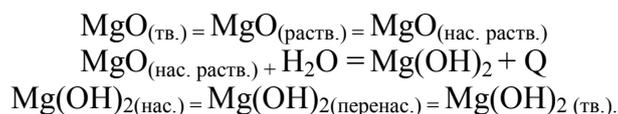
STUPEN N. S.

PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS OF HARDENING OF COMPOSITE MAGNESIA BINDERS DEPENDING ON THE CONCENTRATION OF MAGNESIUM CHLORIDE SOLUTION

The article presents experimental data on the phase and mineralogical composition in the $MgO - MgCl_2 - H_2O$ and $MgO - MgCl_2 - SiO_2 - H_2O$ systems depending on the concentration of the $MgCl_2$ solution. Physical and chemical features of the solidification of composite silica-containing binders are considered.

Введение

Как известно, твердение магниевых вяжущих сопровождается сложными физико-химическими процессами. Оксид магния, растворимость которого в воде очень незначительна (0,001 г/л), образует насыщенный раствор. В растворе происходит взаимодействие оксида магния с водой, в результате которого образуется сначала гелеобразный, а затем кристаллический гидроксид магния $Mg(OH)_2$ [1]:



Растворимость оксида магния зависит от удельной поверхности, ориентации кристаллов, концентрации дефектов и температуры. В свою очередь скорость растворения зависит от скорости диффузии растворенных молекул оксида магния через слой насыщенного раствора. Немаловажную роль в этом процессе играет pH среды. При низких значениях pH растворение оксида магния определяется поверхностной реакцией между протоном водорода и оксидом, а при увеличении водородного показателя процесс переходит в диффузионную область и определяется растворимостью магния в воде. При повышении температуры растворимость MgO в воде уменьшается, но скорость растворения увеличивается [1–3]. Медленная гидратация объясняется тем, что оксид покрывается пленкой аморфного коллоидального гидроксида $Mg(OH)_2$.

Растворимость оксида магния в значительной степени повышается в присутствии хлорид- и сульфат-ионов. При гидратации оксида магния в растворах солей хлоридов и сульфатов образуются преимущественно гелеобразные продукты и кристаллы игольчатой формы [2]. Скорость гидратации увеличивается, среди продуктов гидратации появляются оксохлориды или оксосульфаты магния (в зависимости от вида соли). Согласно литературным данным состав образуемых оксохлоридов самый разнообразный, что зависит от водородного показателя среды, а также концентрации применяемой

соли: $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [3].

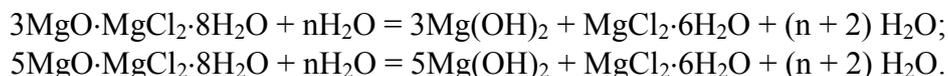
Анализ сведений о составе оксохлоридов указывает на некоторые противоречия, касающиеся основности и количества молекул воды. Но анализ системы $\text{MgO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ дает основания говорить, что наиболее устойчивыми соединениями при комнатной температуре в растворах хлорида магния с концентрацией больше 15 % являются $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Отклонения количества молекул воды в кристаллогидратах от указанного выше, вероятно, объясняется изменениями температуры и парциального давления паров в окружающем воздухе. Так, оксохлориды состава $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ при повышении температуры и понижении влажности могут обезвоживаться, теряя при этом до 4,2 молекул воды, а при повышении влажности и понижении температуры – обводняться, присоединяя до 12,5 молекул воды [2; 3]. Оксохлорид $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, полученный на 35 %-м растворе MgCl_2 при определенных условиях может обезвоживаться даже до двух молекул воды.

Трудность в изучении оксохлоридов связана еще и с тем, что многие из них имеют нестехиометрические составы. Кроме этого, в области более низких концентраций MgCl_2 (меньше 15 %) образуется промежуточное соединение $\text{Mg}[(\text{OH})_n\text{Cl}_{2-n}]$, имеющее структуру, изоморфную структуре гидроксида магния [3–4].

При длительном контакте с воздухом продукты твердения цементного камня подвергаются карбонизации [4]. В этом случае могут образовываться хлоркарбонат магния $\text{MgCl}_2\cdot 2\text{MgCO}_3\cdot \text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3] и гидрокарбонаты типа $\text{MgCO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4]. Со временем количество этих продуктов твердения увеличивается, а их кристаллы заполняют пространства между кристаллами гидроксидов и оксохлоридов магния. Так как свободный рост кристаллов карбонатов ограничен недостатком пространства, процесс этот сопровождается уплотнением и упрочнением структуры затвердевшего цементного камня. Естественная карбонизация идет очень медленно [4].

Таким образом, при твердении хлормagneзиального цемента образуются гидроксид и оксохлориды магния различного состава. Преобладание того или иного продукта в фазовом составе затвердевшего цементного камня зависит от концентрации раствора затворения (р-р MgCl_2), т. е. от соотношения $\text{MgCl}_2 / \text{MgO}$.

Образование оксохлоридов при твердении магнeзиального цемента в значительной степени понижает устойчивость таких систем, что отрицательно сказывается на качестве изделий из магнeзиальных вяжущих. Оксохлориды магния, составляющие основу продуктов гидратации оксида магния в присутствии хлорид-ионов, неустойчивы при действии воды и легко подвергаются гидролизу [3–5]:



Этот недостаток магнeзиальных вяжущих устраняется введением в их состав активных гидравлических добавок. Актуальным является использование в качестве добавок техногенное сырье.

Твердые отходы можно разделить на две группы: отходы промышленных производств (техногенные) и бытовые.

Техногенные отходы образуются на предприятиях металлургической, химической, деревообрабатывающей, энергетической, горнодобывающей, строительных материалов и других отраслей промышленности.

Среди множества видов отходов предприятий промышленного значения можно выделить:

1. Доменные шлаки (лидер по масштабам использования). Шлак используется для производства портландцемента, позволяя значительно увеличить его выпуск. Он не только улучшает строительно-технические свойства материала, но и помогает снизить потребление энергетических ресурсов. Относительно новым строительным материалом на основе доменных шлаков являются шлакоситаллиты. Такой материал обладает отличными показателями прочности, а получают его методом каталитической кристаллизации шлакового стекла [5; 6].

2. Отходы сжигания твердых видов топлива – золошлаковая смесь, зола сухого удаления. Это также важные сырьевые ресурсы для выпуска разнообразных строительных материалов. Их применяют в производстве ячеистых и вяжущих бетонов, дорожном строительстве, выпуске стеновых материалов, производстве бетона.

3. Отходы химических производств: фосфогипс, фосфорные шлаки. Сфера их применения – выпуск стеновой керамики, изготовление кирпича.

4. Зола – несгорающий остаток с зернами мельче 0,16 мм, образующийся из минеральных примесей топлива при полном его сгорании и осаждаемый из дымовых газов золоулавливающими устройствами. В зависимости от вида топлива зола подразделяется на антрацитовую, каменноугольную, бурогоугольную, сланцевую, торфяную и др. [6].

5. Осадки бытовых или промышленных сточных вод, которые содержат, как правило, много органических веществ и значительные количества тяжелых металлов.

6. Неорганические отходы. Наибольшее число исследований посвящено использованию пыли и шлаков.

7. Органические отходы сельскохозяйственной, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности. Используются главным образом в качестве порообразователей и для экономии энергии при обжиге.

Однако широкое применение техногенных отходов сдерживается определенной нестабильностью и неоднородностью многих побочных продуктов промышленности, что может привести к снижению качества строительной продукции. На изменчивость свойств таких отходов оказывают влияние не только условия их образования, но также химико-минералогический состав, условия и длительность хранения в отвалах [7].

Одним из наиболее эффективных направлений является использование промышленных отходов в качестве компонентов жаростойких материалов.

Промышленность строительных материалов является экологическим резервом за счет эффективности утилизации отходов производства и жизнедеятельности человека. Объем утилизируемых отходов в строительной промышленности составляет 10–15 % от их ежегодного образуемого количества [6].

Пыли и шламы с высоким содержанием диоксида кремния (ферросилиция и ферросиликохрома) находят применение в производстве жидкого стекла. Значительное количество пылей и шламов ферроплавильного производства может быть использовано также для получения вяжущих материалов с различными свойствами.

Следует отметить, что среди большого количества гидравлических добавок, влияющих на свойства магнезиальных композиций, обращают на себя внимание кремнеземсодержащие материалы. Поэтому цель наших исследований – это изучение физико-химических основ процессов, происходящих в системе $MgO-MgCl_2-SiO_2-H_2O$, которая отражает процессы твердения композиционных кремнеземсодержащих вяжущих.

Материалы и методы

Для исследования использовали оксид магния MgO , полученный при термическом обжиге карбоната магния, раствор хлорида $MgCl_2$ с концентрацией хлорида магния от 15 до 30 %. В качестве гидравлической добавки использовали микрокремнезем

(микрокремнезем), представляющую собой высокодисперсную пыль кремнезема, содержащую не менее 85 % аморфного SiO_2 .

Таким образом, была смоделирована система $\text{MgO-MgCl}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, которая соответствует композиционному магнезиальному вяжущему, модифицированного активной гидравлической добавкой мелкодисперсного кремнезема.

Исследования проводили на образцах – кубиках $2 \times 2 \times 2$ см, формованных литьем. Размеры образцов приняты из соображений в короткие сроки получить исследуемые зависимости. После распалубки образцы твердели 28 суток в естественных условиях.

Водостойкость материала оценивали определением коэффициента размягчения и водостойкости. Коэффициент размягчения определяли как частное от деления прочности водонасыщенных образцов (продолжительность насыщения 48 ч) и сухих образцов, а коэффициент водостойкости – как отношение прочности высушенных образцов после полного насыщения водой (в течение 4 ч) к прочности сухих, не подвергавшихся предварительному насыщению.

Фазовый состав затвердевших образцов определяли рентгенофазовым анализом, минералогический состав – петрографическими исследованиями шлифов.

Результаты и их обсуждение

Известно, что при твердении каустического магнезита на поверхности его зерен образуются пленки из гидроксида и оксохлоридов магния, препятствующие проникновению воды к негидратированным их ядрам.

Исследование продуктов твердения магнезиального цемента физико-химическими методами исследования без добавки аморфного мелкодисперсного кремнезема показало, что основными продуктами твердения являются оксохлориды магния (таблица 1).

Таблица 1. – Зависимость коэффициента размягчения образцов из магнезиального цемента от концентрации раствора MgCl_2

№ п/п	Концентрация р-ра MgCl_2 , %	Коэффициент размягчения	Преобладающие продукты твердения
1	15	0,5	MgO , $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
2	20	0,49	MgO , $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
3	25	0,56	$3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, наличие высолов
4	30	0,55	$3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, наличие высолов
5	5	0,5	$3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, наличие высолов

В зависимости от концентрации раствора MgCl_2 химический состав преобладающих продуктов немного варьирует. Следует отметить, что при концентрации раствора MgCl_2 15–20 % среди продуктов твердения в значительной степени присутствует оксид магния MgO , который не подвергся гидратации. Это связано с тем, что растворимость MgO в воде при комнатной температуре мала. Роль хлорида магния заключается в повышении растворимости MgO . При этом различия в растворимости MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ тем больше, чем больше концентрация раствора MgCl_2 . При увеличении концентрации раствора MgCl_2 до 25 % среди продуктов твердения появляется труднорастворимый гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что способствует улучшению физико-механических свойств изделий из магнезиального цемента. Водостойкость изделий также повышается. При дальнейшем увеличении концентрации затворителя качественный состав продуктов твердения не изменяется. Явно прослеживается наличие кристаллической фазы гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, но на поверхности образцов появляются высолы – выкри-

сталлизовывается избыточное количество хлорида магния, что делает невозможным применение таких составов магнезиального вяжущего для получения изделий. Кроме этого, среди продуктов твердения появляется коллоидная фаза частично гидратированного оксида магния MgO , что указывает на уменьшение растворимости его в воде при концентрации хлорида магния 35 % (таблица 1).

Присутствие аморфного кремнезема способствует увеличению скорости гидратации оксида магния. Скорость образования гидросиликатов при комнатной температуре в значительной степени зависит от дисперсности SiO_2 . Установлено, что если кварцевые частицы имеют размеры меньше 20–30 мк, то они довольно быстро взаимодействуют с гидроксидом магния, образуя гидросиликаты. Это, в частности, обусловлено тем, что скорость образования гидросиликатов при комнатной температуре увеличивается с повышением концентрации силановых групп ($-Si-OH$), которая в свою очередь связана с дисперсностью кварцевого порошка. При помолу кварца происходит частичное разрушение связи $-Si-O-Si-$ с образованием связи $-O-Si-$, которая с влагой воздуха легко образует на поверхности зерен кварца силановые связи $-Si-OH$.

Гидросиликаты магния образуются первоначально в виде гелевидных пленок, которые значительно устойчивее пленок $Mg(OH)_2$. Эти выводы были получены путем измерения электропроводности жидкой фазы [8].

К существенным кинетическим факторам относятся степень соприкосновения фаз, находящаяся под влиянием тонкости помола, времени выдержки, применения различных модификаций. Эти факторы существенным образом влияют на термодинамические константы исходных материалов, а следовательно, и на ожидаемый результат взаимодействия. Однако в отдельных случаях кинетические факторы можно ограничить. Это касается и силикатных систем. В подобных случаях скорости реакций определяются диффузионными процессами, связанными с транспортом структурных единиц компонентов, участвующих в реакции, к соответствующим границам фаз.

Установлено, что гидросиликаты магния могут образовываться уже при комнатной температуре, причем наиболее предпочтительным гидросиликатом является сепиолит $-Mg_3(H_2O)_3[Si_4O_{11}]H_2O$ ($3MgO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$) [8].

Так как в системе $MgO-SiO_2-H_2O$, образующийся гидроксид магния со временем карбонизируется углекислым газом воздуха, рН системы несколько снижается и начинается процесс образования гидросиликатов. Это связано с тем, что при высоких значениях водородного показателя не создаются условия для образования полисиликатных ионов, с которыми ионы магния при реакции образуют водонерастворимые гидросиликаты [9, 10].

Скорость образования гидросиликатов в значительной степени зависит от температуры и влажности. При повышении температуры от 20 до 100 °С скорость реакции увеличивается приблизительно в 700 раз, т. е. после 6-месячного взаимодействия при 20 °С образуется такое же количество гидросиликатов, что и при 6-часовом синтезе при 100 °С. Заметно увеличивается кристаллизация гидросиликатов магния при тепло-влажностной и гидротермальной обработке. В этих условиях образуются серпентин и силикаты группы талька [8].

При введении в магнезиальный цемент мелкодисперсный активный кремнезем SiO_2 в период твердения имеет место не только образование гидроксида и оксохлоридов магния, но и взаимодействие гидроксида магния с активной формой SiO_2 . При комнатной температуре этот процесс идет медленно и не завершается за 28 суток твердения образцов. Об этом свидетельствует анализ рентгенограмм образцов «разного возраста»: 28, 56, 84 суток твердения. Результаты физико-химических исследований продуктов твердения композиционного магнезиального вяжущего представлены в таблицах 2–4.

Действие добавки микрокремнезема при твердении магнезиального цемента связано с протеканием химических взаимодействий между аморфным SiO_2 с оксидом и с гидроксидом магния в растворе хлорида магния. В результате образуются соединения типа гидросиликатов магния (сепиолит и серпентин), обладающих гидравлическими свойствами и тем самым повышающих водостойкость магнезиального цемента.

Таблица 2. – Зависимость коэффициента размягчения образцов с добавкой 15 % микрокремнезема от концентрации раствора MgCl_2 (28 суток твердения)

№ п\п	Концентрация р-ра MgCl_2 , %	Коэффициент размягчения	Преобладающие продукты твердения
1	15	0,55	$3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2
2	20	0,58	$3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2
3	25	0,60	$3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2
4	30	0,62	$3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2
5	35	0,66	MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SiO_2

Таблица 3. – Зависимость коэффициента размягчения образцов с добавкой 15 % микрокремнезема от концентрации раствора MgCl_2 (56 суток твердения)

№ п\п	Концентрация р-ра MgCl_2 , %	Коэффициент размягчения	Преобладающие продукты твердения
1	15	0,66	$3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2	20	0,70	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сепиолит), $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$
3	25	0,78	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (сепиолит), $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$
4	30	0,80	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (серпентин), $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сепиолит), $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$
5	35	0,79	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (серпентин), $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сепиолит), $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таблица 4. – Зависимость коэффициента размягчения образцов с добавкой 15 % микрокремнезема от концентрации раствора MgCl_2 (84 суток твердения)

№ п\п	Концентрация р-ра MgCl_2 , %	Коэффициент размягчения	Преобладающие продукты твердения
1	15	0,66	$3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2	20	0,72	$2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сепиолит), $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
3	25	0,85	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (серпентин), $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$
4	30	0,89	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (серпентин), $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сепиолит), $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$
5	35	0,87	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (серпентин), $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сепиолит), $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Возникновение гидросиликатов магния протекает через стадию образования аморфной фазы, которая в сочетании с кристаллической обеспечивает повышение прочности. Скорость кристаллизации новообразований в значительной степени зависит от концентрации раствора затворителя [9; 10].

Большая склонность кремнезема, силикатов и родственных им соединений к образованию коллоидов во многом определяется кристаллохимическими особенностями продуктов их гидратации, что в первую очередь связано с их способностью к полимеризации (поликонденсации). Это вытекает из того, что крупные полимерные ионы, имея избыточный заряд, не всегда могут его нейтрализовать путем вхождения в решетку какого-то соединения, а обеспечивают свою электронейтральность путем создания слоя противоионов с образованием коллоидной мицеллы.

Выкристаллизовавшиеся из геля гидросиликаты магния имеют спутанно-волокнистое строение, что подтверждается петрографическим изучением шлифов образцов из композиционного вяжущего. Кристаллические образования способствуют повышению структурно-механических свойств магнезиального цемента.

Сравнительный анализ шлифов показал, что введение в систему микрокремнезема приводит к уменьшению содержания в материале непрореагировавших зерен оксида магния, увеличивает долю аморфной и скрытокристаллической фаз, которые представлены не только бруситом $Mg(OH)_2$, но в небольшом количестве гидросиликатами магния, близкими по своей структуре к природным минералам сепиолиту и серпентину. Увеличивается доля хорошо закристаллизованных оксохлоридов магния. В присутствии микрокремнезема изменяется не только минералогический состав, но и структура материала.

Известно, что структуры, образующиеся в дисперсных системах можно разделить на коагуляционные, конденсационные и кристаллизационные. Коагуляционные образуются при сцеплении частиц ван-дер-ваальсовыми силами в звенья, цепочки, пространственные сетки, агрегаты. Конденсационные и кристаллизационные структуры возникают в результате срастания частиц за счет образования химических связей с формированием жесткого каркаса. В шлифах из образцов без добавки кремнезема и с добавкой микрокремнезема встречаются сложные комбинации коагуляционной, конденсационной и кристаллизационной структур. Отмечается наличие уплотненного аморфного и скрытокристаллического материала, в которые погружены тонкопризматические чешуйчатые и игольчатые агрегаты новообразований, относящиеся к оксохлоридам, гидроксиду и тонкие кристаллы гидросиликатов магния, выкристаллизовавшихся из геля. Но для шлифа из образца без добавки кремнезема преобладает сочетание в основном коагуляционной и кристаллизационной структур, в то время как в материале с добавкой микрокремнезема в равной степени присутствуют все три структуры, что придает материалу дополнительную прочность.

Таким образом, из результатов комплексного исследования продуктов твердения магнезиального цемента, модифицированного 10 % микрокремнезема, следует, что при твердении образцов фазовый состав представлен гидроксидом, оксохлоридами магния ($3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$, $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$), а также гидросиликатами типа природного минерала сепиолита ($2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$) и в небольшом количестве серпентина ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$).

Заключение

Выявлена зависимость формирования структуры в системе $MgO-MgCl_2-SiO_2-H_2O$ (магнезиального камня) от концентрации раствора хлорида магния $MgCl_2$.

Установлено, что раствор $MgCl_2$ с концентрацией 25–30 % обеспечивает условия для образования оптимального содержания оксохлоридов $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$,

$5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и гидроксида типа брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и гидросиликатов типа сепиолита $2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и серпентина $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Анализ экспериментальных данных показал, что при увеличении концентрации раствора MgCl_2 с 15 до 30 % повышается водостойкость данных композиций, а значит, и механические свойства образцов улучшаются. Дальнейшее увеличение концентрации жидкости затворения не оказывает какого-либо влияния на прочность и долговечность изделий из магнезиального цемента.

Применение раствора MgCl_2 с концентрацией 20–30 % для магнезиального вяжущего без гидравлических добавок приводит к появлению высолов в виде белых пленок. Аморфный кремнезем (15 % по массе) обеспечивает сочетание коагуляционной, конденсационной и кристаллизационной структур, цементный камень приобретает максимальную прочность. В свою очередь частицы ультрадисперсного кремнезема могут являться дополнительными центрами кристаллизации продуктов твердения магнезиального цемента, в частности оксохлоридов магния.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вайвад, А. Я. Магнезиальные вяжущие вещества / А. Я. Вайвад. – Рига : Зинатне, 1991. – 331 с.
2. Влияние концентрации суспензии MgO и растворов MgCl_2 на физико-механические свойства магнезиального камня / А. П. Полтавцев [и др.] // Вісн. Одес. держ. академії будівництва та архітектури. – 2009. – Вип. 46. – С. 42–52.
3. Головнев, С. Г. Высокоэффективные строительные технологии и материалы на основе магнезиального вяжущего / С. Г. Головнев // Акад. вестн. УралНИИпроект РААСН. – 2009. – № 3. – С. 86–87.
4. Unluer, C. Characterization of Light and Heavy Hydrated Magnesium Carbonates Using Thermal Analysis / C. Unluer, A. Al-Tabbaa // J. Therm. Anal. Calorim. – 2014. – № 115. – P. 595–607.
5. Отходы производства и потребления. Классификация и виды [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://instr.deal.by/a31974-othody-proizvodstva-potrebleniya.html>. – Дата доступа: 25.09.2018.
6. Козубская, Т. Г. Использование техногенных отходов в производстве строительных материалов / Т. Г. Козубская // Строит. материалы. – 2002. – № 2. – С. 10.
7. Ступень, Н. С. Добавки в бетонные композиции: экологические и химические аспекты / Н. С. Ступень // Прыроднае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця : зб. навук. пр. / Палес. аграр.-экал. ін-т НАН Беларусі ; рэдкал.: М. В. Міхальчук (гал. рэд.) [і інш.]. – Брэст : Альтернатива, 2016. – Вып. 8. – С. 29–31.
8. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Наука, 1972. – 215 с.
9. Мальцев, В. Т. Трансформация продуктов твердения композиционных магнезиальных вяжущих во времени / В. Т. Мальцев, Н. С. Ступень // Прочность и долговечность строительных материалов : сб. науч. ст. – Ростов н/Д : Рост. гос. акад. стр-ва, 1994. – С. 42–47.
10. Зависимость водостойкости прессованных материалов на основе воздушных вяжущих веществ от величины открытой пористости / А. В. Каклюгин [и др.] // Изв. вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. – 2020. – № 10 (1). – С. 68–75.