

**ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК В
МАГНЕЗИАЛЬНО - БИШОФИТНУЮ СМЕСЬ НА СВОЙСТВА
МАГНЕЗИАЛЬНОГО КАМНЯ**

Деревянко В. Н.¹, д. т. н., проф., А. А. Максименко¹, с. н. с.,
Бегун А. И.², к. т. н., доц., Гришко А. Н.², к. т. н.

¹*Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская
государственная академия строительства и архитектуры»,
Днепропетровск, Украина*

²*Днепропетровский государственный аграрно-экономический
университет, Украина*

Введение. Одной из важных причин ограниченного использования магнезиальных вяжущих в строительстве является низкая водостойкость образовавшейся структуры, которая не только снижает прочностные характеристики камня, но способствует его перерождению и снижению коррозионной стойкости изделий, а значит их долговечности. Низкая водостойкость изделий обусловлена фазовым составом, включающим остаточный MgO, Mg(OH)₂, оксигидрохлориды магния. Как раз гидролиз оксигидрохлоридов магния является главной причиной низкой водостойкости камня, который нужно затормозить прямой защитой от действия воды. Наиболее распространенным является способ модифицирования магнезиального камня разного рода активными минеральными добавками (АМД), позволяющий одновременно решать вопросы утилизации отходов промышленности.

Теоретические предпосылки. Введение АМД несколько снижает доступ воды в структуру камня за счет образовавшихся уплотняющих фаз, однако коэффициент размягчения его остается ниже 0,8. Более эффективным способом является использование совместно с АМД различной дисперсности тонкомолотых природных магнийсодержащих пород, таких как серпентин, тальк и др. Уже в начальном сроке твердения при нормальном образовании пентооксигидрохлорида, в результате взаимодействия кремнегеля и оксида магния, формируются гидросиликаты магния, что способствует созданию однородной структуры камня с низким содержанием Mg(OH)₂ и повышенной водостойкостью. При взаимодействии микрокремнезема и тонкомолотого доменного шлака в композиции, мы вправе ожидать образование низкоосновных гидросиликатов кальция, также повышающих водонепроницаемость.

Для подтверждения высказанных соображений были использованы следующие материалы: доменный гранулированный шлак Криворожского металлургического комбината, микрокремнезем Стахановского завода, ферросплав и тальк ТРПВ ГОСТ 19729-74, приобретенный в Днепропетровском институте РТИ. Химический состав основного доменного гранулированного шлака представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав доменного гранулированного шлака

Оксиды	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	MnO	FeO
Содержание, % m	47,8	39,0	7,6	2,2	2,0	1,1	0,3

Шлак является основным, т.к. $M_O = 1,05$, а модуль активности $M_a = 0,19$. CaO в доменных шлаках связан с кремнеземом в соединениях $2CaO \cdot SiO_2$ (двухкальциевый силикат), $\alpha CaO \cdot SiO_2$ (α - псевдовоплатонит) и др. При взаимодействии молотого шлака ($S = 3000 \text{ см}^2/\text{г}$) с водой концентрация CaO в водном растворе составляет не более 0,3% г/л, однако этого достаточно для образования $Ca(OH)_2$, а при взаимодействии с микрокремнеземом и к формированию тоберморитоподобных гидросиликатов кальция.

А.Я. Войвад [1] считает, что если размер кварцевых частиц меньше 20 мкм, то они быстро взаимодействуют с водной суспензией MgO и с гидроксидом магния, образуют гидросиликаты магния. Такие мелкие частицы, кроме того, связывают свободный MgO в сложное оксагидридное состояние и повышают коэффициент размягчения камня.

На электрофилтрах Стахановского завода производства ферросилиция улавливается очень тонкая пыль, частицы которой обладают электрическим зарядом, не уплотняются и не загрязняют атмосферу. Количество этого отхода составляет несколько десятков тонн в сутки, что говорит о реальной возможности использования его в технологии изготовления стройматериалов. С помощью ИКС установлено, что материал состоит из стекловидного кремнезема типа обсидиана. Зерна отхода представляют собой высокопористые аморфные агрегаты частиц размера менее 0,1 мкм, и получила название ферросилициевая пыль. Аналогичный продукт за рубежом известен как силикатный дым и микрокремнезем. Последнее название этого отхода закрепилось в научных кругах СНГ. Состав и физические свойства микрокремнезема представлены в таблице 2.

Исследователи давно заметили, что высокая дисперсность материала обуславливает возможность его использования в качестве микронаполнителя и активной минеральной добавки при производстве вяжущих и изделий. Введение микрокремнезема в бетоны и растворы способствует повышению их прочности [2]. Это обусловлено тем что ча-

стицы заполняют пустоты в заполнителе и пространство между вяжущим и заполнителем уплотняя структуру, и служат центрами кристаллизации, а также связывают продукты гидратации. О.П. Мчедлов-Петросян и др. [3] исследовали структуру образования цементных композиций с добавкой микрокремнезема и установили, что при введении 15 - 20% добавки от массы цемента, прочность растворных образцов увеличилась на 70 - 80%. В работах [4] показано, что частицы микрокремнезема, имеющие вокруг себя оболочки из связанной воды, действуют как смазка между более крупными зернами. Благодаря этому уменьшается миграция воды по направленности к поверхности раствора, где она испаряется. Также снижается вероятность расслаивания смеси, в результате чего можно использовать заполнитель большей крупности. Кроме того, снижение водоотделения уменьшает нежелательную усадку.

Таблица 2

Физико-химические свойства микрокремнезема

Химические свойства, %					Физические свойства		
SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	R ₂ O	Истинная плотность, ρ, г/см ³	Насыпная плотность, ρ, г/см ³	Удельная поверхность S, см ² /г
98,0	1,2	0,5	0,2	0,1	2,24	0,2 - 0,3	20000-25000

В работах [5] доказано, что добавки микрокремнезема обладают не только пуццолановой активностью, но при взаимодействии с основными доменными шлаками связывает СаО в низкоосновные гидросиликаты кальция, выступает как регулятор структуры раствора, повышая его прочность.

Еще С.М. Килессо [6] в качестве модифицирующих добавок к композициям на основе магнезиального цемента рекомендовал использовать металлургические шлаки и тальк. Тальк используется в различных отраслях промышленности, причем на все направления имеются нормативные документы, где содержание талька составляет 96%, а MgO в тальке 31% (ТРПВ ГОСТ 19729-74), отклонения показателей в других марках не более 1%.

Механизм взаимодействия талька и шлака представляется следующим. Тонкодисперсный гидросиликат магния с одной стороны, пополняет структуру формирующегося камня водорастворимыми фазами, а с другой, инициирует направленную кристаллизацию гидросиликатных новообразований при гидратации шлака, активированного гидрооксидом и гидрохлоридом магния. Это обеспечивает дополнительное уплотнение структуры магнезиального камня, водостойкими кристал-

лическими фазами предпочтительного состава, обуславливая повышение прочности, водостойкости и морозостойкости получаемых материалов и изделий.

Результаты исследований. Все эти рекомендации были проверены экспериментально. Образцы-балочки размером 4x4x16 см из магнезиального цемента и бишофита в соотношении 1,6 (при небольшой прочности) [7], талька и шлака (в % свыше 100%), которые после отвердевания были испытаны с целью определения пределов прочности при сжатии и изгибе, а также водостойкости и водопоглощения камня. Результаты испытаний представлены в таблице 3.

В таблице 3 представлены результаты исследований образцов - балочек размером 4x4x16 см изготовлены из магнезиального цемента и бишофита в соотношении 1,6 (100 %) талька и микрокремнезема в % (сверх 100 %), которые после отвердевания были исследованы, с целью определения пределов прочности при сжатии и изгибе, а также водостойкости и водопоглощения камня.

Таблица 3

Физико-механические испытания затвердевших образцов из магнезиально - бишофитной смеси, модифицированной шлаком и тальком

№ п/п	Сырьевые магнезиально-бишофитная смесь	Шлак, % (сверх 100%)	Тальк, % (сверх 100%)	Прочность при сжатии, МПа в возрасте (сутки)			Прочность при изгибе, МПа в возрасте		Коэффициент размягчения, Кр	Водопоглощение (по массе), %
				1	3	28	1	28		
1	100	0	0	19,4	26,2	38,7	3,5	8,2	0,63	8,2
2	100	0	1,5	18,8	25,2	38,5	3,4	8,0	0,63	9,7
3	100	0	3,5	20,2	26,3	40,2	3,45	8,0	0,64	9,5
4	100	1,5	0	20,8	27,1	39,6	3,41	7,9	0,65	9,3
5	100	2,5	0	21,7	28,3	41,3	3,58	8,3	0,67	7,3
6	100	2,0	1,7	22,3	29,0	42,1	3,6	8,4	0,69	7,2
7	100	2,5	3,5	21,2	27,4	39,8	3,60	8,3	0,72	7,0
8	100	3,5	2,5	20,7	26,5	43,2	3,7	8,35	0,7	6,9

Анализируя результаты испытаний, устанавливаем, что самые высокие физико-механические показатели у составов, где соотношение между кремнеземсодержащими компонентами и тальком составляет 1,4 (табл. 4 - 3,5:2,5 = 1,4 и табл. 3 - 5 : 5:1,4). Добавку доменного шлака, поставщика оксида кальция для взаимодействия с микрокремнеземом, с целью образования гидросиликатов кальция, выбираем из таблицы 3 из составов серии образцов №7 и №8. С учетом этих корректи-

ровок вновь изготавливали образцы, которые после их отвердевания испытывали.

Таблица 4

Физико-механические испытания затвердевших образцов из магниально - бишофитной смеси, модифицированной микрокремнеземом и тальком

№ п/п	Сырьевые компоненты, %			Прочность при сжатии, МПа в возрасте (сутки)			Прочность при изгибе, МПа в возрасте		Коэффициент размягчения, Кр	Водопоглощение (по массе), %
	Магниально-бишофитная смесь	Микрокремнезем, % (сверх 100%)	Тальк, % (сверх 100%)	1	3	28	1	28		
1	100	0	0	19,4	26,2	38,7	3,5	8,2	0,63	8,2
2	100	15,0	0	14,7	16,5	42,3	3,6	8,5	0,67	7,3
3	100	0	10,0	12,6	15,0	44,2	3,7	8,7	0,7	7,0
4	100	15,0	10,0	11,7	22,6	45,4	3,75	8,75	0,73	6,8
5	100	7,0	5,0	21,6	26,8	46,8	3,8	8,8	0,75	5,9

С помощью рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа рассмотрено сформировавшуюся структуру магниального камня, модифицированного добавками, представленную на рисунках 1 и 2.

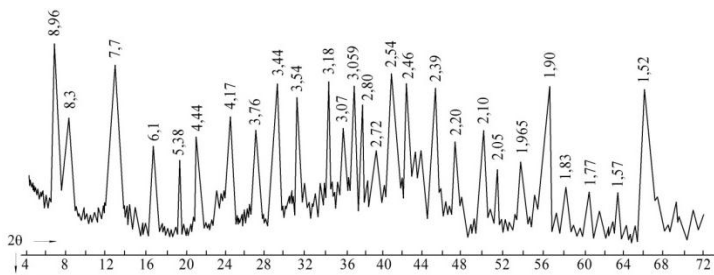


Рис. 1. Дифрактограмма образцов магниально - бишофитной смеси, модифицированной микрокремнеземом, доменным шлаком и тальком в возрасте 28 суток

На предоставленной дифрактограмме идентифицированы следующие минералы: основными новообразованиями, как и в матрице, являются пентооксигидрохлорид магния $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($d = 7,7; 4,17; 2,72; 1,965 \text{ \AA}$) и триоксигидрохлорид магния $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($d =$

8,3; 6,1 Å). Определен инепрореагированный тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 2,96; 3,12 \text{ \AA}$); в результате взаимодействия талька с микрокремнеземом образовался сепионит $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{-O}_4] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($d = 4,44; 3,76; 2,58; 1,52 \text{ \AA}$), установлены остатки непрореагировавшего $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($d = 1,57 \text{ \AA}$); в результате реакции между CaO шлака и микрокремнеземом SiO_2 ($d = 3,34 \text{ \AA}$), сформировался С-S-H (I) ($d=3,07; 1,83 \text{ \AA}$).

Из рисунков 1 и 2 видно, что основными новообразованиями по-прежнему остаются оксигидрохлориды магния. Кроме того, в результате реакции между микрокремнеземом и шлаком образуются низкоосновные тоберморитоподобные типа С-S-H (I) гидросиликаты кальция. Это подтверждают дифракционные пики и отсутствие пиков оксида кальция, полностью израсходованного в ходе реакции. А его содержание в шлаке составляет порядка 48%.



Рис. 2. Микрофотография скола затвердевшего образца магниально – бишофитной смеси содержащей добавки микрокремнезема (7%), доменного шлака (3,5%) и талька (5%) при увеличении $\times 2500$

Взаимодействие микрокремнезема с MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и тальком, играющего роль катализатора при формировании гидросиликатов магния, позволило ускорить процесс образования гидросиликата магния - сепиолита в реагирующей системе уже в начальном сроке твердения. Параллельно с пентооксигидрохлоридом, что способствовало формированию однородной структуры магниального камня с повышенной водостойкостью. На рентгенограмме подтверждением этого процесса является низкая интенсивность присутствия $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($d = 1,57 \text{ \AA}$), а на микрофотографии видно как светлые тонковолокнистые кристаллы сепиолита срослись с зёрнами микрокремнезема и остаточного талька, способствуя уплотнению структуры камня.

Выводы. Таким образом, введение в магниально - бишофитную смесь АД, талька, и последующее твердения системы способствовало росту прочности при сжатии образцов на 17 МПа и повышению водостойкости магниального камня от $K_p = 0,63$ до $K_p = 0,79$. Однако, значение коэффициента размягчения, хотя и минимальное, но не достигает нормативного $K_p \geq 0,8$, поэтому учитывая

выше приведенные выводы, необходимо дальнейшее увеличение кремнеземсодержащего компонента, например, в качестве заполнителя и модифицирования всей системы редуцирующими полимерными добавками.

Summary

Adding active mineral additives (AMA), and talc, into the magnesia-bishofit mixture and the subsequent system hardening contributed to increasing the compression strength of the samples by 17 MPa, and waterproofing of the magnesia stone from $Cr=0,63$ to $Cr=0,79$. However, the softening factor value, though minimal, does not reach the standard value of $Kr \geq 0,8$, thus, taking into account the conclusions hereabove, it is required to further increase the silica component, as a filler, and modify the entire system with redispersing polymer additives.

Литература

1. Войвад А. Я. Магнезиальные вяжущие вещества / Войвад А. Я. – Рига : «Знание», 1971. – 331 с.
2. Трофимов В. Я. И Использование отхода производства ферро / В. Я. Трофимов // Бетон и железобетон. – 1987. – № 4. – С. 39–41.
3. Мчеднов – Петросян О. П. Структурообразование в дисперсных системах с добавкой активного кремнезёма / О. П. Мчеднов – Петросян // Респ. конф. по физико-химической технологии получения и применения промывочных жидкостей, дисперсных систем и тампонажных растворов, Октябрь–ноябрь 1985 г. – Ивано-фр., 1985. – С. 100–101.
4. Пирогов Ю. А. Фосфатные связывание периклаза / Ю. А. Пирогов, А. И. Фищерова // Огнеупоры. – 1969. – № 11. – С. 44 – 47.
5. Helland S. Silika-tillenthingstod for Betong / S. Helland// Nordisk Beting. – 1986. – № 3 – 4. – С. 15–19.
6. Киллессо С. И. Декоративный бетон в архитектуре / Киллессо С. И. – М.: Стройизд, 1941. – С. 66.
7. Ваганов А. П. Кселолит / Ваганов А. П. – Ленинград-Москва: Изд. По строительству, 1959. – С. 12