

НАУКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ

УДК 666. 914.5:663.543:002.68

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ
КОМПОНЕНТОВ В СМЕСИ МАГНЕЗИАЛЬНЫЙ
ЦЕМЕНТ: ЗАТВОРИТЕЛЬ**ДЕРЕВЯНКО В. Н.^{1*}, д. т. н., проф.,МАКСИМЕНКО А. А.², к. т. н.,БЕГУН А. И.³, к. т. н., доц.,ГРИШКО А. Н.⁴, к. т. н., ст. преп.

^{1*} Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Государственное высшее учебное заведение “Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры”, ул. Чернышевского 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38(0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

² Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций (НИ группа), Приднепровский научно-образовательный институт инновационных технологий в строительстве ГБУЗ ПГАСА, ул. Чернышевского 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина e-mail: maksimebel@mail.ru ORCID ID: 0000-0001-5002-6266

³ Кафедра эксплуатации гидромелиоративных систем и технологии строительства, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Ворошилова, 25, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38(0562) 713-51-37,

⁴ Кафедра эксплуатации гидромелиоративных систем и технологии строительства, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Ворошилова, 25, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38(0562) 713-51-37, e-mail: gryshko_anna@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

Аннотация. Постановка проблемы. Наглядное представление о механической прочности как чистого магниезального камня, так и камня с заполнителями при различных соотношениях компонентов дают трехкомпонентные диаграммы. В лаборатории отделочных работ [1] изучали зависимость прочности от отношения MgO к раствору MgCl₂ различной концентрации. Прочность – R_{растяж. 28} возрастает с повышением плотности раствора и увеличением отношения содержания MgO к раствору MgCl₂ от 0,5 до 1,6. Аналогичные результаты были получены С. И. Киллессо [6] при затворении магниезального цемента раствором серноокислого магния. **Цель статьи.** Определить оптимальное соотношение компонентов в смеси магниезальный цемент: затворитель и провести сравнение структур магниезального камня, образующихся при взаимодействии магниезального цемента и бишофита с различной плотностью, но сформированных одинаковыми новообразованиями. **Вывод.** Разработанная композиция на основе обожженного при 970 °С в электрической печи типа СШОЛ магниезита и раствора MgCl₂ повышенной концентрации ($\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$) может быть использована в качестве матрицы для изготовления строительных изделий различного назначения. Увеличение плотности раствора MgCl₂ от $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ до $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ повышает скорость гидратации смеси на 10–20 % (табл. 3). Увеличивая плотность затворителя до $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ снижаем, процентное содержание в камне Mg(OH)₂ в различные сроки твердения, от 5 до 8 раз, т. е. с 32 % до 4 % (в 28-сут. возрасте) (табл. 4). Количественным методом рентгенофазового анализа определено, что при увеличении плотности бишофита до $1,28 \text{ г/см}^3$ в камне образуется 5MgO·MgCl₂·13H₂O больше от 1,68 до 2,5 раза, а 3MgO·MgCl₂·11H₂O от 3,85 до 13 раз больше, чем в структуре, образованной цементом и бишофитом с $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ (табл. 3). В непрореагировавшем остатке $\approx 13 \%$ составляет форстерит, а остальное – MgO, но к 28 суткам твердения смеси цемента с бишофитом $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ определено, что оксида магния практически не остается и поэтому на лепешках отсутствуют даже волосяные трещины, в отличие от образца камня на цементе и бишофите с $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$, где наблюдались сквозные трещины. В структуре магниезального камня, образованного цементом и бишофитом с $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ к 28-суточному твердению кристаллизуется примерно в два раза больше пентооксигидрохлорида, и более чем в 10 раз больше триоксигидрохлорида, чем в структуре камня на цементе и бишофите с $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$, что отражается на разнице в показателях прочностных характеристик (табл. 4), хотя и не пропорционально. Водостойкость обеих структур оказалась меньше нормативных требований ($\leq 0,8$), поэтому для повышения Kp в дальнейшем необходимо в состав смеси цемента с раствором MgCl₂ $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ вводить специальные модификаторы (табл. 5).

Ключевые слова: магниезальный цемент, затворитель, соотношения компонентов, каустический магниезит, сроки схватывания, рентгенофазовый анализ, концентрация раствора, температура твердения, плотность.

ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНОГО СПІВВІДНОШЕННЯ КОМПОНЕНТІВ У СУМІШІ МАГНЕЗІАЛЬНИЙ ЦЕМЕНТ: ЗАТВОРЮВАЧ

ДЕРЕВ'ЯНКО В. М.^{1*}, д. т. н., проф.,

МАКСИМЕНКО А. А.², к. т. н.,

БЕГУН А. І.³, к. т. н., доц.,

ГРИШКО Г. М.⁴, к. т. н., ст. викл.

^{1*} Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державний вищий навчальний заклад “Придніпровська державна академія будівництва та архітектури”, вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел.+38(0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

² Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, (НД) Придніпровський науково-освітній інститут інноваційних технологій в будівництві ДВНЗ ПДАБА, вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна e-mail: maksimebel@mail.ru ORCID ID: 0000-0001-5002-6266

³ Кафедра експлуатації гідромеліоративних систем і технології будівництва, Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет, вул. Ворошилова, 25, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (0562) 713-51-37

⁴ Кафедра експлуатації гідромеліоративних систем і технології будівництва, Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет, вул. Ворошилова, 25, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko_anna@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

Анотація. Постановка проблеми. Наочне уявлення про механічну міцність як чистого магнезійного каменю, так і каменю із заповнювачами за різних співвідношень компонентів дають трикомпонентні діаграми. В лабораторії оздоблювальних робіт [1] з вивчали залежність міцності від співвідношення MgO до розчину MgCl₂ різної концентрації. Міцність – $R_{розтяг.28}$ збільшується з підвищенням щільності розчину і підвищенням відношення вмісту MgO до розчину MgCl₂ від 0,5 до 1,6. Аналогічні результати були отримані С. І. Кілессо [6] під час затворення магнезійного цементу розчином сірчанокислого магнезю. **Мета статті.** Визначити оптимальне співвідношення компонентів у суміші магнезійний цемент : затворювач та провести порівняння структур магнезійного каменю, який утворюється за взаємодії магнезійного цементу і бішофіту з різною щільністю, але сформованих однаковими новоутвореннями. **Висновок.** Розроблена композиція на основі випаленого за 970 °С в електричній печі типу СШОЛ магнезиту і розчину MgCl₂ підвищеної концентрації ($\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$) може бути використана як матриця для виготовлення будівельних виробів різного призначення. Підвищення щільності розчину MgCl₂ від $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ до $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ підвищує швидкість гідратації суміші на 10–20 % (табл. 3). Підвищення щільності затворювача до $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ зменшує відсотковий вміст у камені Mg(OH)₂ в різні строки твердіння, від 5 до 8 разів, тобто від 32 % до 4 % (в 28-доб. віці) (табл. 4). Кількісним методом рентгенофазового аналізу визначено, що при підвищенні щільності бішофіту до 1,28 г/см³ у камені утворюється 5MgO·MgCl₂·13H₂O більше від 1,68 до 2,5 раза, а 3MgO·MgCl₂·11H₂O від 3,85 до 13 разів більше, ніж у структурі, утвореній цементом і бішофітом з $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ (табл. 3). В непрореагованому залишку $\approx 13 \%$ складає форстерит, а решту – MgO, але до 28-ї доби твердіння суміші цементу з бішофітом $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ установлено, що оксиду магнезю практично не залишається і тому на коржах відсутні навіть волосні тріщини, на відміну від зразка каменю на цементі і бішофіті з $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$, де спостерігались наскрізні тріщини. В структурі магнезійного каменю, утвореного цементом і бішофітом з $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ до 28-добового твердіння кристалізується приблизно удвічі більше пентооксигідрохлориду, і більше ніж у 10 раз більше триоксигідрохлориду, ніж у структурі каменю на цементі і бішофіті з $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$, що відображається на різниці в показниках міцнісних характеристик (табл. 4), хоч і не пропорційно. Водостійкість обох структур менша за нормативні вимоги ($\leq 0,8$), тому для підвищення K_p в подальшому, необхідно в складі суміші цементу з розчином MgCl₂ $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ вводити спеціальні модифікатори (табл. 5).

Ключові слова: магнезійний цемент, затворювач, співвідношення компонентів, каустичний магнезит, строки тужавлення, рентгенофазовий аналіз, концентрація розчину, температура твердіння, щільність.

DEFINING THE OPTIMUM RATIO OF THE MAGNESIA CEMENT MIXTURE COMPONENTS: SEALER

DEREVIANKO V. N.^{1*}, Dr. Sc. Eng., Prof.,

MAKSIMENKO A. A.², Cand. Sc. Eng.,

BEGUN A. I.³, Cand. Sc. Eng., Assoc. Prof.

HRYSKO H. M.⁴, Cand. Sc. Eng., Asst. Prof.,

^{1*} Department of Technology of Construction Materials, Products and Designs, State Institution of Higher Education “Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture”, 24-a Chernyshevsky St., 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, Tel. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

² Department of Technology of building materials, products and design (SR group), Pridneprovsk scientific-education Institute of innovations technologies in construction SHEI PSACEA, e-mail: maksimebel@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-5002-6266

³ Department of Operation of Hydromelioration Systems and Construction Technology, Dnipropetrovsk State Agrarian-Economic University, 25 Voroshylov St., 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, Tel. +38 (0562) 713-51-37

^{4*} Department of Operation of Hydromelioration Systems and Construction Technology, Dnipropetrovsk State Agrarian-Economic University, 25 Voroshylov St., 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, Tel. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko_anna@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

Summary. Problem statement. Visualizing the mechanical strength of both pure magnesia stone and aggregate stone with different component ratios provides a three-component diagram. The finishing laboratory of the Academy of Construction and Architecture [1] studied the dependence of strength on the ratio of MgO to MgCl₂ solution of different concentrations. The strength $R_{\text{compr.} \cdot 28}$ increases with increasing the solution density and the ratio of MgO content to MgCl₂ solution from 0,5 to 1,6. S. I. Kileso [6] obtained similar results by mixing magnesia cement with magnesium sulphate solution. **Purpose.** Defining the optimum ratio of magnesia cement mixture components: sealer and comparing magnesia stone structures, formed by the interaction of magnesia cement and bishofit of different density, but with same newgrowths. **Conclusion.** The developed composition based on magnesite fired (calcined) at 970°C in a SSHOL type electric furnace and high concentration MgCl₂ solution ($\rho = 1,28 \text{ g/sm}^3$) can be used as a matrix for manufacturing construction products for different applications. The increase of MgCl₂ solution density from $\rho = 1,18 \text{ g/sm}^3$ to $\rho = 1,28 \text{ g/cm}^3$ increases the rate of the mixture hydration by 10–20 % (Table. 3). By increasing the sealer density to $\rho = 1,28 \text{ g/sm}^3$, we reduce the percentage in Mg(OH)₂ stone from 5 to 8 times, i. e. from 32 % to 4 % (at 28 days), within different curing times (Table. 4). By using quantitative X-ray phase analysis it has been determined, that with increasing bishofit density up to $1,28 \text{ g/sm}^3$ there is formed 5MgO·MgCl₂·13H₂O in the stone from 1,68 to 2,5 times more, and 3MgO·MgCl₂·11H₂O from 3,85 to 13 times more than in the structure formed with cement and bishofit with $\rho = 1,18 \text{ g/sm}^3$ (Table. 3). In a non-reacted residue forsterite makes up $\approx 13 \%$, and the rest is MgO, but by 28 days of curing of the cement and bishofit mixture with $\rho = 1,28 \text{ g/sm}^3$, it has been established, that hardly any magnesium oxide remains, therefore there haven't even been any hairline cracks found on the pats unlike the cement and bishofit stone sample with $\rho = 1,18 \text{ g/sm}^3$, where some through cracks have been observed. In the magnesia stone structure formed with cement and bishofit with $\rho = 1,28 \text{ g/sm}^3$ by 28 days of curing approximately twice more pentoxyhydrochloride, and over 10 times more trioxyhydrochloride crystallize, as compared to the cement and stone bishofit stone structure with $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$, which results in the difference of the strength values (Table. 4), though not proportionally. Waterproofing value of both structures is less than the standard value ($\leq 0,8$), consequently, in order to increase K_p (Si) content, furthermore we have to add special modifiers in the mixture composition of cement and MgCl₂ solution with $\rho = 1,28 \text{ g/sm}^3$ (Table. 5).

Key words: magnesia cement, sealer, component ratio, caustic magnesite, setting time, x-ray phase analysis, solution concentration, curing temperature, density.

Введение. Наглядное представление о механической прочности как чистого магnezияльного камня, так и камня с заполнителями при различных соотношениях компонентов дают трехкомпонентные диаграммы (рис. 1), например, трехкомпонентная диаграмма прочности при растяжении системы MgO – MgCl₂ – H₂O (по Мюллеру).

Четырехугольник ABCD ограничивает предельное содержание компонентов в твердеющих смесях для MgO от 35 до 70 %; MgCl₂ от 5 до 25 % и H₂O от 20 до 40 %. Как видно из диаграммы, при расходе раствора MgCl₂, меньшем, чем 36 % (изосклера 30 кгс/см²), изменение содержания MgCl₂ в любую сторону снижает прочность образцов при растяжении. С увеличением количества раствора (в пределах четырехугольника ABCD) до 58 % при более высокой концентрации MgCl₂ прочность возрастает до 80 кгс/см². Принимая во внимание обусловленное повышенным содержанием раствора хлористого магния непостоянство объема, Мюллер считает оптимальными соотноше-

ние компонентов для образцов с механической прочностью ($R_{\text{растяж.}}$) между кривыми равнопрочности 55 и 60 кгс/см² (5,5 и 6,0 МПа).

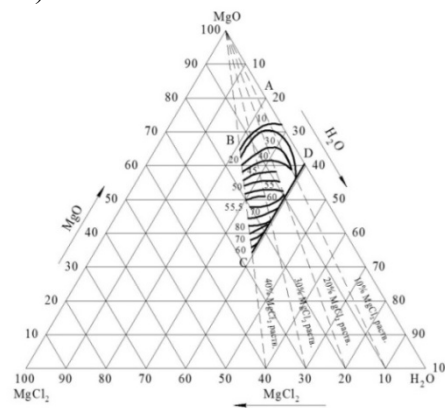


Рис. 1. Диаграмма прочности при растяжении системы MgO – MgCl₂ – H₂O

Анализ публикаций. В лаборатории отделочных работ Академии строительства и архитектуры [1] изучалась зависимость прочности от отношения MgO к раствору MgCl₂ различной концентрации. Из рисунка 2 следует, что прочность – $R_{\text{растяж.} \cdot 28}$ возрас-

тает с повышением плотности раствора и увеличением отношения содержания MgO к раствору MgCl₂ от 0,5 до 1,6. Аналогичные результаты были получены С. И. Килессо

[6; 7] при затворении магниального цемента.

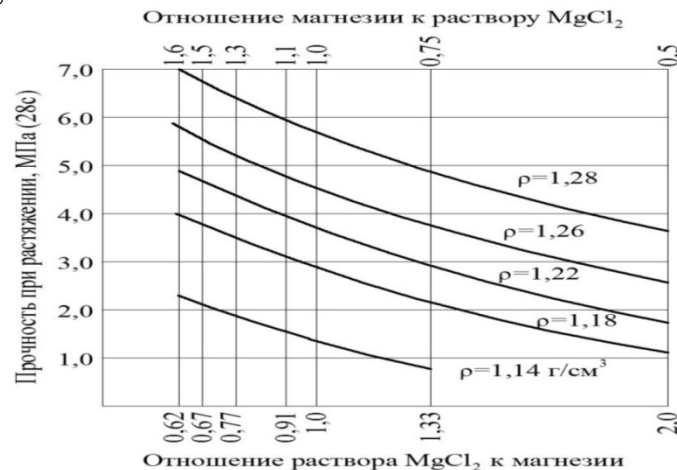


Рис. 2. Изменение прочности при растяжении магниального камня в зависимости от соотношения магниального порошка к раствору MgCl₂ различной плотности

С целью исключения ошибок приводим в таблице 1 значения концентрации раствора MgCl₂ в различных химических измерениях.

Таблица 1

Концентрация MgCl₂·6H₂O в различных единицах измерения

№ п/п	Истинная плотность	Концентрация MgCl ₂ ·6H ₂ O		
	ρ, г/см ³	С, моль/л	С, г/л	С, %
1	1,28	4,3	49,416	32
2	1,26	3,8	361,8	29
3	1,18	2,5	238,03	21

Методы исследований. Для определения оптимального состава компонентов производим следующие расчеты. Нам известно, что при снижении концентрации раствора MgCl₂·6H₂O, например, до 4,3 мол/л (либо ρ = 1,28 г/см³) при той же концентрации MgO, в твердой фазе кристаллизуются оба оксихлорида (табл. 2).

Таблица 2

Изменение концентрации в жидкой фазе и состав твердых фаз при кристаллизации из 57 мл 4,3 мол/л раствора MgCl₂ с различным исходным содержанием MgO

Время твердения, час, сутки	Жидкая фаза			Твердая фаза			
	(г/л)	(моль/л)	pH раствора	MgO (%)	MgCl ₂ (%)	H ₂ O (%)	Соотношение MgO : MgCl ₂ : H ₂ O
от 10 часов до 25 суток	20	4,3	5	от 38,9 до 36,6	от 17,1 до 16,95	от 44,0 до 46,45	от 5,37 : 1 : 13,6 до 5,09 : 1 : 14,4
от 25 суток до 100 суток	20	4,3	4,5	от 30,15 до 28,9	от 23,05 до 22,2	от 46,8 до 48,9	от 3,08 : 1 : 10,74 до 3,09 : 1 : 11,4

Определяем концентрацию раствора в процентах из формулы:

$$C_M = \frac{C_{MgCl_2} \% \times \rho_{p-paMgCl_2} \times 10}{M_{MMgCl_2}} \quad (1)$$

где C_M – молярность раствора;
ρ – истинная плотность раствора;
m – молярная масса MgCl₂, тогда:

$$C_{p-paMgCl_2} \% = \frac{C_{MMgCl_2} \cdot M_{MMgCl_2}}{\rho_{p-paMgCl_2} \times 10} = \frac{4,3 \times 95,213}{1,28 \times 10} = \frac{409,42}{12,8} = 31,9859 \approx 32\%$$

т. е. в каждых 100 г раствора содержится

32 г MgCl₂ и 68 г H₂O 57 мл (табл. 2) раствора концентрации 4,3 мол/л будут по массе равны:

$$m_{p-paMgCl_2} = 1,28 \times 57 = 72,96 \text{ г}$$

Используем данные таблицы 2: 20 г MgO + 57 мл раствора MgCl₂ плотностью ρ = 1,28 г/см³, тогда 20 г + 72,96 г или 20 г + (72,96 × 0,32) = 20 + 23,35 + (72,96 – 23,35) = 20 г MgO + 23,35 MgCl₂ + 49,61 H₂O. Можно представить эти компоненты в килограммах. 20 кг MgO + 23,35 кг MgCl₂ +

49,61 кг H₂O. Определяем расход материалов по объему:

$$V_{MgO} = \frac{m_{MgO}}{\rho_{OH(MgO)}} = \frac{20 \text{ кг}}{1,25} = 16 \text{ л}; \quad (2)$$

$$V_{MgCl_2} = \frac{m_{MgCl_2}}{\rho_{MgCl_2}} = \frac{23,35}{2,325} = 10,04 \text{ л}; \quad (3)$$

$$V_{H_2O} = \frac{49,61}{1} = 49,61 \text{ л}; \quad (4)$$

где ρ_{OH} (MgO) – оптимальная насыпная плотность в виброуплотненном состоянии среднеобожженного магнезита, равная 1 250 кг/м³;

ρ_{OH} MgCl₂ – насыпная плотность дробленого плавящего хлористого магния равная 2,325 кг/м³ [2; 7]. Заметим, что соотношение между VMgO и VMgCl₂ равно 16:10,04 = 1,6.

Таким образом определены результаты расчетов соотношения между магнезиальным цементом и MgCl₂ различной концентрации.

Для установления соответствия вышеприведенных расчетов с данными рисунка 2 были изготовлены смеси и образцы на основе магнезиального цемента и бишофита. Предварительно обожженный при $t = 970$ °С в электрической шахтной печи типа СШОЛ кусковой магнезит размалывали. Тонкость помола контролировали по остатку на сите 008 (остаток на сите не > 15 %). Параллельно изготовили растворы MgCl₂ плотностью $\rho = 1,28$ г/см³ и $\rho = 1,18$ г/см³, которыми затворили цемент в соответствии с процентным соотношением компонентов.

Реакция гидратации свежего оксида магния аналогична гашению извести, но СаО гасится с выделением тепла сразу же после затворения, а на магнезию вода, первое время, никакого действия не оказывает и только через 3–4 часа начинается сильное разогревание. Это объясняется тем, что сразу же после обжига или помола поверхность каждой частицы, соприкасающейся с воздухом, активно адсорбирует из него воду и покрывается тончайшей пленкой аморфного, коллоидного и почти не растворимого в воде гидрооксида магния, изолирующей центр зерен MgO от воды. В зависимости от толщины пленки, от того, как она прилегает к зерну, как проявляется действие осмотиче-

ского давления, происходит более или менее быстрое разрушение этой пленки и вода получает доступ к сердцевине зерна MgO. После этого происходит энергичная реакция, сопровождающаяся сильным разогреванием.

А. П. Ваганов приводит данные, в которых реакция гидратации MgO сопровождается выделением 5 400 кал (135 ккал/кг MgO), а по американским данным теплота, затрачиваемая при затворении магнезиального цемента раствором MgCl₂, составляет 150–250 ккал/кг MgO [2]. Автор проводил опыты по контролю тепловыделения в сосуде Дюара при взаимодействии MgO с различными количествами и концентрациями раствора MgCl₂, которые показали, что повышение температуры вначале идет очень медленно (т. е. началось разрушение пленки Mg(OH)₂), затем несколько быстрее и наконец резко поднимается, достигая через ≈ 4 часа после затворения максимума ($t = 210$ °С) (рис. 3), после чего температура быстро падает (т. е. исчезла блок-пленка, произошла гидратация MgO).

А. А. Байков [1] объясняет, что процесс развивающегося растрескивания твердющего тела состоит в кипении и интенсивном парообразовании воды в растворах MgCl₂ разной плотности, имеющих пониженную по сравнению с концентрированными растворами температуру кипения. Роль хлористого магния заключается в повышении растворимости MgO. При этом различия в растворимости MgO и Mg(OH)₂ тем больше, чем больше концентрация раствора MgCl₂.

То же касается и роста прочности – при использовании в качестве затворителя хлористого магния вместо воды прочность возрастает многократно.

Изготовленными смесями были заполнены формы кубов размером 7,07 × 7,07 × 7,07 см, формы балочек размерами 4 × 4 × 16 см и восьмерок в виде двутавров с сечением 2 × 2 см² и длиной рабочей части 6 см. Пробы смеси отбирались через 10 часов, одни сутки, 7 и 28 суток после затворения магнезиального цемента бишофитом разной плотности ($\rho = 1,28$ и 1,18 г/см³). Образцы твердели в соответствии с требованиями ГОСТ-1216–87 на воздухе при температуре 20 ± 5 °С и относительной влажности $W_{отн} = 65 \pm 3\%$, после чего были испытаны

с целью определения предела прочности при сжатии на прессе П-50, предела прочности при изгибе на машине 2035 П-0,5 и предела прочности при растяжении на модернизированной машине АИМА-5-2, вычислены их прочностные характеристики, а результаты занесены в таблицы 2–4. Разрушенные остатки образцов в различном возрасте исследовались качественным и количественным методами рентгенофазового анализа, ДТГ и электронной микроскопии.

Результаты исследований. Склонность к растрескиванию образцов-лепешек, изготовленных в соответствии с требованиями ГОСТ-310, определяли отдельно после первых суток твердения на воздухе и с последующей выдержкой в течение одних суток в воде и оценивали по сети образования трещин. На основании полученных результатов (табл. 2–4) было установлено влияние каждого исследуемого параметра и их взаимного действия на свойства образцов.

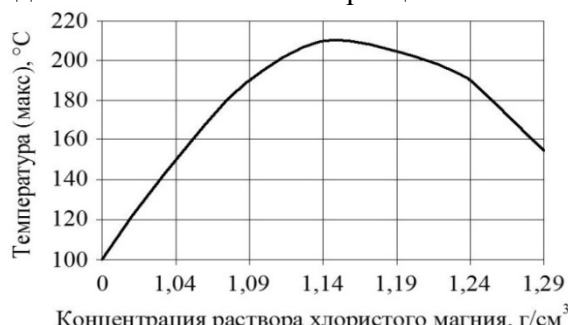


Рис. 3. Влияние плотности раствора $MgCl_2$ на температуру твердения магнезиального цемента

В среднеобожженном цементе, затворенном раствором $MgCl_2$ с $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$, уже после 10 часов твердения и в поздние сроки магнезиальный камень формируется из трех фаз: $Mg(OH)_2$, по процентному содержанию практически равный $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ и $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$, по количественному содержанию в 3–16 раз меньшему чем у двух фаз, даже при достаточно высокой степени гидратации, а к 28-суточному возрасту снижающемуся до очень низких значений (2 %), что происходит из-за дефицита хлор-ионов. Из этого следует, что при затворении среднеактивно-

го цемента, с незначительным содержанием зерен пережога, растворами $MgCl_2$ плотностью менее $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$, в структуре камня вообще не сформируется триоксигидрохлорид магния. Низкое содержание $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ при повышенном содержании $Mg(OH)_2$ приводит к падению прочностных характеристик камня. Кроме того, присутствие такого значительного количества $Mg(OH)_2$ способствует увеличению камня в объеме, что вызывает появление в нем трещин и снижение прочности не только в поздние сроки твердения, но и при испытании образцов на водостойкость в 28-суточном возрасте.

Повышением концентрации затворителя до $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ при стабильной активности вяжущего можно управлять процессом гашения MgO , делая его таким (степень гидратации > 84 %), чтобы получаемый в результате гидратации $Mg(OH)_2$, сразу и в основном вступил в реакцию с хлор-ионами, образуя оба оксигидрохлорида магния. В результате и так ограниченное количество гидроксида равномерно распределяется в среде высокопрочных новообразований, т. е. оксигидрохлоридов, и формирует с ними однородную структуру, что несколько снижает конечную прочность камня, но делает камень стойким к растрескиванию.

Из таблиц 3–5 видно, что при повышении плотности затворителя до $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ увеличивается степень гидратации цемента, а это ведет к количественному росту оксигидрохлоридов и, значит, к повышению прочностных характеристик. Были проведены испытания 480 различных образцов, которые испытывались в 10-часовом, одно-, семи- и 28-суточном возрасте, однако по предложению Л. Я. Крамар [7] в таблицу 4 внесены данные в возрасте одних и 28 суток твердения, как это сделано в немецких и американских нормативных документах. По прочности в односуточном возрасте судят об активности вяжущего, а по прочности в 28-суточном возрасте — о его марке.

Таблиця 3

Физико-технологические характеристики смесей из магнезиального цемента, затворенного бишофитом различной плотности

№ Серии образцов п/п	Т обжига MgCO ₃ , °С	Размер кристаллов MgO, нм	Плотность раствора MgCl ₂ , ρ(г/см ³)	Соотношение MgO:MgCl ₂ , %	Нормальная густота смеси, %	Сроки схватывания смеси, час., мин.		Степень гидратации MgO, в % за время				Усредненная средняя плотность образцов, ρ ₀ (кг/м ³)
						Нач.	Кон.	10ч	1сут	7сут	28сут	
1-24	970	38÷43	1,28	61,54:38,46	33,2	2 ч 45 мин.	4 ч 10 мин.	84	85	87	92	1920
24-48	970	38÷43	1,18	61,54:38,46	26,7	1 ч 50 мин.	3 ч 30 мин.	46	64	77	83	1870

Таблиця 4

Фазовый состав магнезиального камня, изготовленного из магнезиального цемента, затворенного бишофитом различной плотности

№ серии образцов п/п	Содержание Mg(OH) ₂ при твердении камня, % за период				Содержание 5MgO·MgCl ₂ ·13H ₂ O при твердении камня, % за период				Содержание 3MgO·MgCl ₂ ·11H ₂ O при твердении камня, % за период				Содержание непрореагировавшего остатка при твердении, % за период			
	10ч	1с	7с	28с	10ч	1с	7с	28с	10ч	1с	7с	28с	10ч	1с	7с	28с
1-24	3,5	6,5	5,0	4,0	46	49	55	62	21	23	25	26,5	29,5	21,5	15	7,5
25-48	16	21	26	32	18	29	35	37	6,0	6,5	4,5	2,0	60	43,5	35,5	29

Таблиця 5

Механические характеристики магнезиального камня, изготовленного из магнезиального цемента, затворенного бишофитом различной плотности

№ серии образцов п/п	Прочностные характеристики (уср.)						Коэффициент размягчения, Кр	Склонность к растрескиванию
	Рсж, МПа в возрасте		Ризг, МПа в возрасте		Рраст, МПа в возрасте			
	1с	28с	1с	28с	1с	28с		
1-24	19,4	38,7	3,5	2,2	2,8	6,1	0,63	нет
25-48	17,3	25,2	2,6	4,7	1,9	3,8	0,52	да

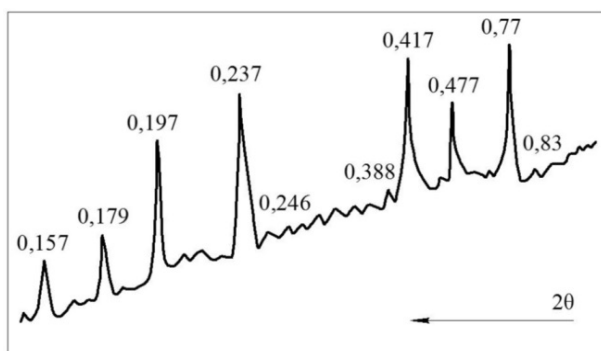


Рис. 4. Рентгенограмма магнезиального камня, изготовленного на цементе и бишофите с ρ = 1,28 г/см³

Качественная характеристика магнезиального камня, изготовленного из магнезиального цемента и раствора MgCl₂ с ρ = 1,28 г/см³, установлена с помощью рентгенофазового анализа [4; 8] на дифрактометре ДРОН-3М (рис. 4).

На рентгенограмме магнезиального камня идентифицированы следующие минералы, сформировавшиеся к 28-суточному возрасту: гидроксид магния — Mg(OH)₂, обладающий межплоскостными расстояниями $d = 0,477; 0,237; 0,179; 0,157$ нм; пентооксигидрохлорид магния — 5MgO·MgCl₂·13H₂O с $d = 0,77; 0,417; 0,197$ нм; триоксигидрохлорид магния — 3MgO·MgCl₂·11H₂O с $d = 0,83; 0,388; 0,271$ нм. Как видим, качественный анализ также отмечает отсутствие оксида магния к 28-суточному возрасту.

На рисунке 5 представлена макроструктура образцов камня, изготовленного на растворе MgCl₂ различной концентрации.

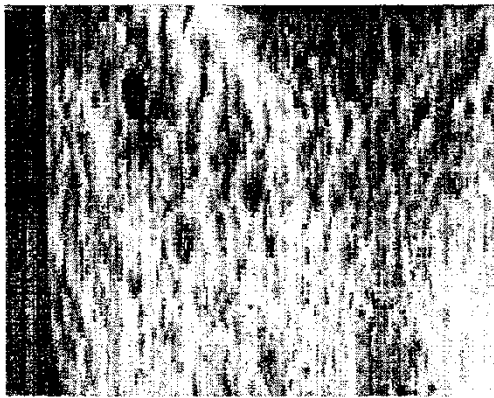


Рис. 5. Фотографії макроструктури образців:

а – магнезіального каменя, изготовленного на цементі і бішофіті з $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$;

б – каменя, изготовленного на магнезіальному цементі і бішофіті з $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$

На рисунку 5, а видно, що діаметр пор складає, в основному, від 1 мм до 4 мм, отсюда середня густина каменя $\rho = 1\,870 \text{ кг/м}^3$, а діаметр пор на рисунку 5 б складає менше 1 мм, отсюда середня густина каменя $\rho = 1\,920 \text{ кг/м}^3$.

В той же час мікрофотографії сколів обоїх образців ідентичні, поэтому представлений один мікроснімок, на якому мікроструктура каменя має волокнисто-тонкозернисту формацію (рис. 6).

Висновки. При порівнянні структур магнезіального каменя, утворюючихся при взаємодії цементу і бішофіту з різною густиною, но сформованих однаково новотвореннями, були установлені наступні основні положення [4; 8–9]:

1. Збільшення густини розчину MgCl_2 від $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ до $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ підвищує швидкість гідратації суміші на 10–20 % (табл. 3).

2. Збільшуючи густину затворителя до $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$, зменшуємо процентне вміщення в камені Mg(OH)_2 в різні терміни твердження, від 5 до 8 раз, т. е. з 32 % до 4 % (в 28-сут. віці) (табл. 4).

3. Кількісним методом рентгенофазового аналізу визначено, що при збільшенні густини бішофіту до $1,28 \text{ г/см}^3$ в камені утворюється $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ більше від 1,68 до 2,5 раз, а $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ від 3,85 до 13 раз більше, ніж в структурі, утвореній цементом і бішофітом з $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ (табл. 3).



Рис. 6. Електронномікроскопічна фотографія скола зразка магнезіального каменя, изготовленого з цементу і бішофіту з $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$

4. В непрореагировавши залишку $\approx 13\%$ складає форстерит, а решта – MgO , но к 28 суткам твердження суміші цементу з бішофітом $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ визначено, що оксид магнію практично не залишається і поэтому на лепішках відсутні навіть волосні тріщини, в відміння від зразка каменя на цементі і бішофіті з $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$, де спостерігалися сквозні тріщини.

5. В структурі магнезіального каменя, утвореного цементом і бішофітом з $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$, к 28-суточному твердженню кристаллізується приблизно в два рази більше пентооксигідрохлориду і більше ніж в 10 раз більше тріоксигідрохлориду, ніж в структурі каменя на цементі і бішофіті з $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$, що відображається на різниці в показателях міцнісних характеристик (табл. 4), хоча і не пропорційно.

6. Водостійкість обоїх структур показала менше нормативних вимог ($\leq 0,8$), поэтому для підвищення Кр в дальнішому, необхідно в склад суміші цементу

с раствором $MgCl_2$ $\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$ вводить специальные модификаторы (табл. 5).

7. Разработанная композиция на основе обожженного при $970 \text{ }^\circ\text{C}$ в электрической печи типа СШОЛ магнезита и раствора

$MgCl_2$ повышенной концентрации ($\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$) может быть использована в качестве матрицы для изготовления строительных изделий различного назначения.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Байков А. А. Собрание трудов : [в 5 т.] / А. А. Байков. – Москва ; Ленинград : АН СССР, 1948-1952. – Т. 5 : Труды в области вяжущих веществ и огнеупорных материалов. – 1948. – 271 с.
2. Ваганов А. П. Ксилолит / А. П. Ваганов. – Ленинград ; Москва : Госстройиздат, 1959. – 144 с.
3. Влияние концентрации суспензии MgO и растворов $MgCl_2$ на физико-механические свойства магнезильного камня / А. П. Полтавцев, В. Н. Деревянко, А. А. Максименко, Н. В. Кондратьева // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури : зб. наук. пр. – Одеса, 2009. – Вип. 46. – С. 42-52.
4. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – Москва : Высшая школа, 1981. – 334 с.
5. Инструментарий проведения экспериментальных исследований магнезиальных вяжущих / В. Н. Деревянко, А. П. Полтавцев, А. А. Максименко, Т. В. Мартыненко, Н. В. Кондратьева // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури : зб. наук. пр. – Дніпропетровськ, 2012. – № 7-8. – С. 29-34.
6. Киллессо С. И. Декоративный бетон в архитектуре / С. И. Киллессо. – Москва : Стройиздат, 1941. – 66 с.
7. Крамар Л. Я. Особенности твердения магнезиального вяжущего / Л. Я. Крамар, Т. Н. Чёрных, Б. Я. Трофимов // Цемент. – 2006. – № 9. – С. 58-61.
8. Кузнецова Т. В. Микроскопия материалов цементного производства / Т. В. Кузнецова, С. В. Самченко. – Москва : ИКХиС, 2007. – 304 с.
9. Проблемы разработки и изготовления изделий на основе магнезиальных вяжущих / В. Н. Деревянко, А. П. Полтавцев, А. А. Максименко, Н. В. Кондратьева // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури : зб. наук. пр. – Одеса, 2009. – Вип. 35. – С. 124-130.

REFERENCES

1. Baykov A. A. *Trudy v oblasti vyazhushhih veshhestv i ogneupornykh materialov. Sbranie trudov* [Proceedings in the binders and refractory materials. Proceedings. Moscow, AN SSSR, 1948. 271 p. (in Russian)].
2. Vaganov A. P. *Ksilolit*. Moscow, Gosstroyizdat, 1959. 144 p. (in Russian).
3. Poltavcev A. P., Derevjanko V. N., Maksimenko A. A. *Vliyanie koncentracii suspenzii MgO i rastvorov MgCl2 na fiziko-mehaniicheskie svoystva magnezial'nogo kamnya* [Influence of concentration slurry MgO and $MgCl_2$ solutions for physical and mechanical properties of magnesia stone]. *Visnyk Odes'koy derzhavnoy akademii budivnitsva ta arhitektury Bulletin OSACA*. Odesa, ODABA, 2009, no. 46, pp. 42 – 52. (in Russian).
4. Gorshkov V. S. *Metody fiziko-himicheskogo analiza vjazhushhih veshhestv* [Methods of physicochemical analysis of binders]. Moscow, Vysshaya shkola, 1981. 334 p. (in Russian).
5. Derevjanko V. N., Poltavcev, A. P. Maksimenko, A. A. *Instrumentarij provedenija eksperimental'nyh issledovaniy magnezial'nyh vyazhushhih* [Instrumentation experimental studies of magnesia binders]. *Visnyk PDABA –Bulletin PSACA. Dnipropetrovs'k. PDABA*, 2012. no. 7 – 8, pp. 29 – 34. (in Russian).
6. Killesso S. I. *Dekorativny beton v arhitekture* [Decorative Concrete in Architecture]. Moscow, Stroyizdat., 1941. 66p. (in Russian).
7. Kramar L. Ja. *Osobennosti tverdeniya magnezial'nogo* [Features hardening of magnesia astringent]. *Tsement*. no. 9, 2006, pp. 58 – 61 (in Russian).
8. Kuznecova T. V. *Mikroskopiya materialov tsementnogo proizvodstva* [Microscopy of Materials of cement production]. Moscow, IKHiS, 2007. 304 p. (in Russian).
9. Derevjanko V. N., Poltavcev A. P, Maksimenko A. A. *Problemy razrabotki i izgotovleniya izdeliy na osnove magnezial'nyh vyazhushhih* [Problems of development and manufacturing of products based on magnesia binders]. *Visnyk Odes'koy derzhavnoy akademii budivnitsva ta arhitektury – Bulletin OSACA*. Odesa, ODABA, 2009, no. 35, pp. 124 – 130. (in Russian).

Стаття рекомендована до друку 22.04.2015 р. Рецензент: к. т. н. Шастун В. М., д. т. н. Беликов А. С.

Надійшла до редколегії: 03.03.2015 р. Прийнята до друку: 22.04.2015 р.