

О. А. МИРЮК

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТВЕРДЕНИИ  
МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО

In the paper binding agent was studied, containing MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgCl<sub>2</sub>. Processes of hardening of binding agent were studied. Transformations of phases when hydrating of binding agent were defined with X-ray-phase and thermal methods using. Influence of thermal processing on composition and properties of the binding agent was studied. Schemes of transformation of phases were proposed. The dates on strength of binding agent were given.

Магнезиальные вяжущие – эффективная разновидность малоэнергоёмких материалов, характеризующаяся интенсивным твердением, высокими физико-механическими показателями. Ассортимент магнезиальных вяжущих расширяется за счет композиций, включающих горные породы или техногенные материалы [1–3]. Магнезиальная составляющая активизирует гидратационную способность дополнительного компонента, вовлекая его в процессы структурообразования. Смешанные вяжущие по техническим характеристикам не уступают бездобавочному магнезиальному, зачастую отличаются повышенной водостойкостью.

При гидратации магнезиальных вяжущих оксихлоридного твердения образуются в основном гидрооксихлориды магния 5Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (5 форма), 3Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (3 форма) и гидроксид магния Mg(OH)<sub>2</sub>. Гидратообразование смешанных вяжущих сопровождается появлением новых соединений, изменением характера формирования и состава магниевых гидратов [1, 3]. Интенсификация раннего твердения смешанных вя-

жущих, а также условия эксплуатации изделий на их основе предполагают тепловое воздействие.

Цель работы – исследование влияния повышенных температур на фазовые превращения при твердении смешанного магнезиального вяжущего.

Для исследования подготовлено модельное вяжущее из 40% каустического магнезита MgO и 60% реактива Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Состав композиции позволяет проследить отдельные превращения, характерные для многокомпонентных смесей. Вяжущее затворяли раствором хлорида магния плотностью 1,25 г/см<sup>3</sup>. Из пластичного теста формовали образцы размером 20x20x20 мм, которые разделили на две группы. Первая группа образцов оставлена для твердения на воздухе при нормальной температуре; вторая через 3 ч после формования помещена в сушильный шкаф, где выдержана при 90<sup>0</sup>С в течение 10 ч. В последующем все образцы твердели в нормальных условиях. Прочность материалов определяли через 1 и 7 сут (см. табл.). Часть образцов в возрасте 7 сут перед испытаниями подвергали тепловой обработке (0,5 ч) при температурах 300 и 400<sup>0</sup>С, заметно влияющих на прочность материала. Фрагменты образцов после испытания анализировали рентгенофазовым и термическим методами.

Влияние условий твердения на прочностные показатели смешанного магнезиального вяжущего

Режим твердения в первые сутки	Предел прочности при сжатии, МПа			
	1 сут	7 сут	после обработки при температуре, °С:	
			300	400
1. Нормальное твердение	29	53	42	4
2. Выдерживание при 90 °С в течение 10 ч	45	62	41	4

Термический анализ подтверждает присутствие в вяжущем нормального твердения пентагидрооксихлорида магния. Эндоэффекты при 200 и 400°C указывают на ступенчатую дегидратацию кристаллогидрата, а при 500°C – на разложение фазы (рис. 1).

Дегидратация комплекса  $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$ , характерного только для смешанного вяжущего, отмечена эндоэффектами при 250 и 440°C, а при 600°C происходит распад карбонатного гидрата. Кроме того, при активизирующем влиянии раствора хлористого магния в твердеющей композиции, включающей  $MgO$  и  $Al_2O_3$ , возникает аморфный гидроксид алюминия (эндоэффекты при 250, 440°C), а также гидроалюминаты магния типа гидроталькита (эндоэффекты при 250 и 500°C).

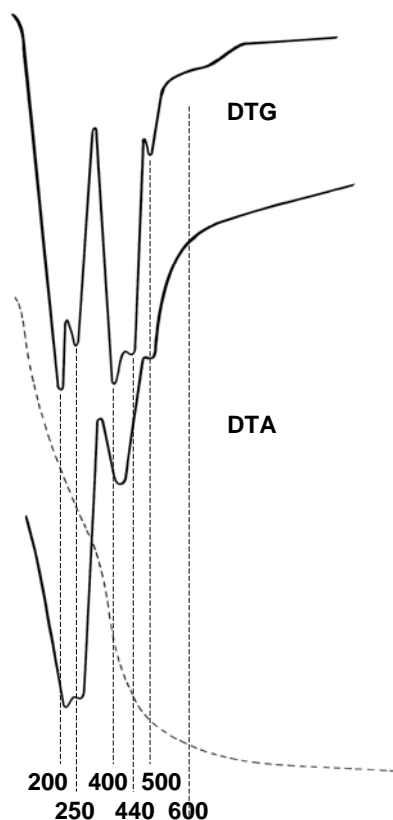


Рис. 1. Термограмма смешанного магниезального вяжущего после 7 сут твердения

Анализ результатов механических испытаний (см. табл.) показал, что

выдерживание образцов при 90°C интенсифицирует раннее твердение, обеспечивает рост прочности материала на 55%. В дальнейшем превосходство образцов второй группы сохраняется, однако различие в показателях прочности не превышает 17%. Высокотемпературное воздействие снижает прочность образцов обеих групп на 20–34 % (300°C) и в 13–15 раз (400°C).

Изменения прочностных показателей затвердевшего вяжущего определяются характером гидратообразования. Твердение образцов при 90°C активизирует гидратационную способность MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, о чем свидетельствует значительное снижение интенсивности дифракционных отражений этих фаз (рис. 2). Выдерживание при 90°C обеспечивает практически полную (93%) гидратацию MgO, остаточное содержание которого в образцах второй группы в 4 раза меньше, чем в образцах нормального твердения. Повышенная температура твердения, увеличивая гидратационную активность MgO, способствует кристаллизации Mg(OH)<sub>2</sub>.

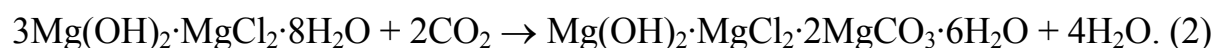
Основным кристаллогидратом в вяжущих нормального твердения является 5Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (d = 0,753; 0,416; 0,243 нм). Значительная доля фазы формируется в первые сутки, а в период 1–7 сут увеличивается только на 15%.

Повышение температуры твердения до 90°C затрудняет образование 5Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O: содержание гидрата почти на 30% меньше, чем при нормальных условиях. Это обусловлено преимущественным формированием Mg(OH)<sub>2</sub>, который не участвует в образовании комплекса 5Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O.

Активизирующее влияние раствора MgCl<sub>2</sub> способствует проявлению гидратационных свойств Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и образованию при нормальном твердении аморфного Al(OH)<sub>3</sub>, а при увеличении температуры – кристаллизации гидрата (d = 0,48; 0,24; 0,18 нм). При повышенной температуре твердения усложняется фазовый состав кристаллогидратов вяжущего за счет гидроок-

сидерит  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 1,16; 0,34; 0,33$  нм) и гидроталькита  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 0,77; 0,39; 0,26$  нм). Формированию карбонатсодержащих комплексов предшествует ранняя карбонизация  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , которую, по данным [4], активизирует  $\text{MgCl}_2$ . Выявлена [3] зависимость процессов образования пентагидрооксихлорида и гидрооксихлоркарбоната магния, исключающая одновременное увеличение содержания гидратов.

С учетом данных [5] об образовании гидрооксихлоркарбоната магния указанные превращения можно представить в виде схемы:



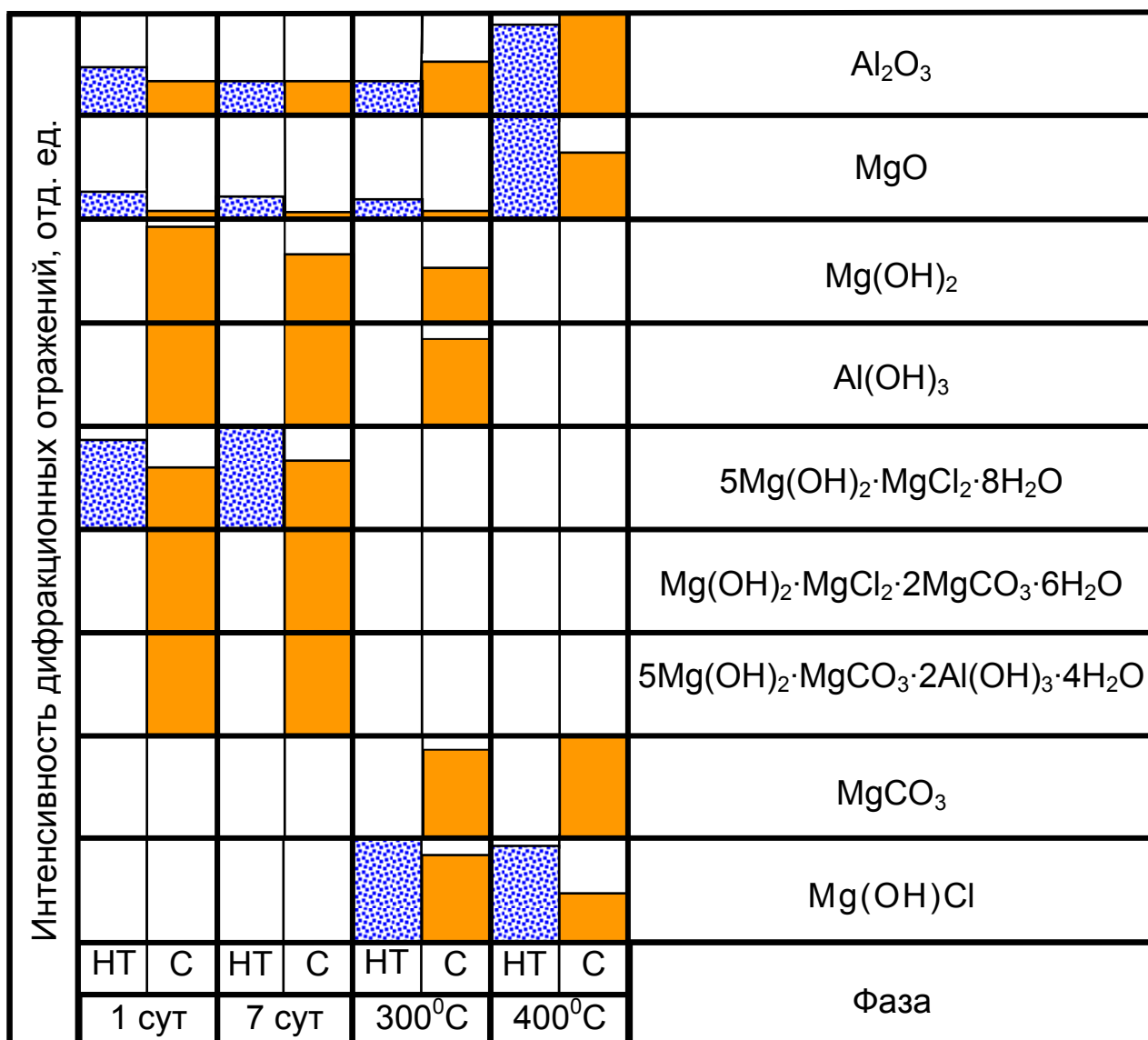
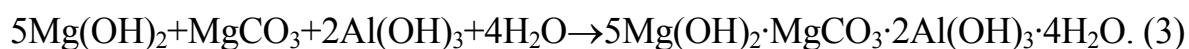


Рис. 2. Изменение содержания основных фаз при гидратации смешанного магниального вяжущего в различных условиях. НТ – нормальное твердение, С – выдерживание при 90°C

Формированию гидрооксихлоркарбоната магния благоприятствует увеличение плотности раствора хлорида магния, чему могло способствовать выдерживание отформованных образцов при повышенной температуре.

Известно об образовании гидроталькита при взаимодействии гидроксидов магния и алюминия в гидротермальных условиях [6]. Повышенная температура начального этапа твердения активизирует преобразования ис-

ходных компонентов и способствует формированию гидроталькита из продуктов гидратации и карбонизации по схеме



Сопоставление фазового состава образцов вяжущего, твердевших в различных условиях (рис. 2), выявляет значительную роль гидрокарбонатных комплексов в формировании высокой ранней прочности камня (см. табл.).

Обработка образцов при 300°C существенно изменяет фазовый состав гидратов. Разлагаются кристаллогидратные комплексы, при участии продуктов распада образуются соединения менее сложного состава с пониженным содержанием кристаллизационной воды.

В числе новообразований возможны  $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot (2-4)\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и др. Многообразие и невыразительность большинства дифракционных отражений затрудняют четкую идентификацию новообразований. Появление дифракционных максимумов ( $d = 0,56; 0,28; 0,17$  нм) на рентгенограммах образцов, обработанных при 300°C, указывает на появление основного хлорида  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  в результате преобразования продуктов разложения  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и несвязанного  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

По данным [7], при нагревании гидроталькита до температуры 250–320°C выделяются четыре молекулы кристаллизационной воды и удаляется конституционная вода гидроксида алюминия. Это подтверждается увеличением доли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в образцах, выдержанных при 300°C. В отсутствие сложных кристаллогидратов, формирующих каркас камня, остаточная прочность структуры после обработки при 300°C, обеспечивается перечисленными новообразованиями, а также гидроксидами алюминия и магния.

Обработка образцов при 400°C сопровождается разрушением большинства фаз, возникших при 300°C, дегидратацией  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Сниже-

ние термической устойчивости гидроксида алюминия вызвано, по-видимому, разрушительным действием хлористого водорода, выделяющегося при разложении основного хлорида магния. Различие содержаний MgO в образцах первой и второй групп обусловлено наличием MgCO<sub>3</sub> в материале, твердевшем при 90°C.

Полученные результаты расширяют представления о составе и свойствах гидратов в магнезиальных композициях.

Таким образом, твердение смешанного магнезиальноглиноземистого оксихлоридного вяжущего при повышенной температуре характеризуется формированием гидрокарбонатных комплексов сложного состава, кристаллизацией брусита и, как следствие, снижением доли пентагидрооксихлорида магния повышением ранней прочности камня на 55%. Изменения фазового состава гидратов практически не влияют на термическую устойчивость структуры при 300–400°C.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Верещагин В.И., Смиренская В.Н., Эрдман С.В.* Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие // *Стекло и керамика.* 1997. № 11. С. 33-37.
2. *Козлова В.К., Свит Т.Ф., Гришина М.Н.* Фазовый состав водостойкого магнезиального камня // *Резервы производства строительных материалов: Материалы Междунар. научн.-техн. конф. Барнаул, 1997.* С. 27-31.
3. *Мирюк О.А., Ахметов И.С.* Вяжущие вещества из техногенного сырья. Рудный: РИИ, 2002. 250 с.
4. *Куатбаев К.К.* Силикатные бетоны из побочных продуктов промышленности. М.: Стройиздат, 1981. 248 с.
5. *Шелихов Н.С., Рахимов Р.З., Бахтин А.И.* Состав структурные особенности минералов каустического доломита и механизм его твердения // *Известия вузов. Строительство.* 1997. № 7. С. 54-57.



6. *Ведь Е.И., Бакланов Г.М., Жаров Е.Ф.* Физико-химические основы технологии автоклавных строительных материалов. Киев: Будивельник, 1966. 211 с.

7. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розилова Е.Л.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.

Файл: 6163Мирюк.DOC  
Каталог: X:\Полные журналы PDF\Вестник НИА РК\2009\_№4  
Шаблон: C:\Documents and Settings\Санду\Application  
Data\Microsoft\Шаблоны\Normal.dotm  
Заголовок: УДК 666  
Содержание:  
Автор: Мiгууk  
Ключевые слова:  
Заметки:  
Дата создания: 05.11.2009 12:40:00  
Число сохранений: 7  
Дата сохранения: 05.11.2009 12:49:00  
Сохранил: а  
Полное время правки: 9 мин.  
Дата печати: 07.12.2012 16:53:00  
При последней печати  
страниц: 9  
слов: 1 548 (прибл.)  
знаков: 8 824 (прибл.)