

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТВЕРДЕНИИ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Мирюк О.А.,
д.т.н., профессор,
Рудненский индустриальный институт, Казахстан.
psm58@mail.ru

Аннотация. Исследованы процессы гидратации и твердения магнезиального вяжущего с участием Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и Al_2O_3 . Приведен состав продуктов гидратации. Определены превращения фаз при гидратации вяжущего. Исследовано влияние тепловой обработки на состав и свойства вяжущего.

Ключевые слова: каустический магнезит, магнезиальные композиции, гидратация, твердение.

THE PHASE TRANSFORMATIONS AT HARDENING OF MAGNESIUM COMPOSITIONS

Miryuk O.A.,
Rudny Industrial Institute

Abstract. Processes on hidratation and hardening of magnesium binding with participation of Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and Al_2O_3 are investigated. Composition of hidratation products is presented. Transformations of phases at hydration of binding are defined. Influence of thermal processing on composition and property of binding is investigated.

Key words: caustic magnesite, magnesium compositions, hidratation, hardening.

Магнезиальные вяжущие – эффективная разновидность малоэнергоёмких материалов, характеризующаяся интенсивным твердением, высокими физико-механическими показателями. Ассортимент магнезиальных вяжущих расширяется за счет композиций, включающих каустический магнезит и дополнительный компонент природного или техногенного происхождения [1 – 3]. Магнезиальная составляющая активизирует гидратационную способность дополнительного компонента, вовлекая его в процессы структурообразования. Смешанные вяжущие по техническим характеристикам не уступают каустическому магнезиту, зачастую отличаются повышенной водостойкостью.

Большинство сырьевых материалов имеет сложный химико-минеральный состав. Представляет интерес влияние соединений железа и алюминия, присутствующих в породах и отходах промышленности, на гидратацию и твердение магнезиальных композиций.

Цель работы – исследование смешанных магнезиальных вяжущих с железосодержащим и глиноземсодержащим компонентами.

Модельные вяжущие готовили из каустического магнезита ПМК – 75; химических реактивов Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и Al_2O_3 . Вяжущие затворяли раствором хлорида магния плотностью 1250 кг/м³.

Состав композиций позволяет проследить отдельные превращения, характерные для многокомпонентных смесей. Прочность камня вяжущего определяли на образцах размером 20x20x20 мм, изготовленных из теста нормальной густоты. Фазовый состав затвердевших материалов оценивали дифрактометрическим и дифференциально-термическим методами анализа. Структуру камня вяжущего исследовали с помощью электронной микроскопии.

Вяжущие из каустического магнезита и оксида железа характеризовались мольными соотношениями: MgO: Fe_2O_3 – 1:0; 3:1; 2:1; 3:2; 1:1; 1:2. Содержание Fe_2O_3 в смесях соответственно равно, %: 0; 57; 67; 73; 80; 89. Характер твердения вяжущих зависит от содержания MgO. В отличие от каустического магнезита, композиции имели стабильный объем при твердении в воде (18 мес.). Анализ дифрактограмм выявил, что с увеличением доли Fe_2O_3 ускоряется гидратация

MgO. Полное преобразование MgO наблюдается в высокожелезистых составах («3:2»; «1:1»; «1:2») к 7 сут твердения. По сравнению с вяжущими, содержащими Al_2O_3 , в композиции с Fe_2O_3 повышенная активность MgO. Непропорциональная количеству MgO степень упрочнения вяжущих свидетельствует о вкладе Fe_2O_3 в структурообразование. Степень превращения Fe_2O_3 в гидраты составляет 5 – 18%, наибольшие значения характерны для высокомагнезиальных составов («3:1»; «2:1»). Активность Fe_2O_3 при гидратации магнезиальных вяжущих можно объяснить предшествующей растворению оксида топохимической реакцией с растворенным в воде $MgCl_2$.

Состав кристаллогидратов камня вяжущих определяется соотношением компонентов. Основу затвердевших вяжущих с $MgO:Fe_2O_3$ – 1:0; 3:1; 2:1 образует пентагидрооксихлорид магния $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$. При гидратации смешанных вяжущих не идентифицирован тригидрооксихлорид магния $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$. Отличием гидратированных композиций является $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$ – гидрооксихлоркарбонат магния. С течением времени содержание гидратного комплекса уменьшается, не вызывая деструктивных процессов; это подтверждает стабильное упрочнение большинства композиций. Пентагидрооксихлорид магния сохраняется в композиции долгосрочного твердения. Основу аморфных фаз камня вяжущего образует гидроксид железа.

Исследования методом электронной микроскопии выявили микроконгломератное строение камня смешанного вяжущего. Наличие частиц различной морфологии способствует уплотнению и повышению устойчивости затвердевшей композиции к деструктивным процессам.

Высокой прочностью и водостойкостью отличаются вяжущие из MgO и Fe_3O_4 . Характер изменения фазового состава и свойств затвердевшей композиции во многом аналогичен композициям, содержащим Fe_2O_3 . С увеличением концентрации Fe_3O_4 уменьшается содержание пентагидрооксихлорида магния (эндоэффекты при 220°C и 420°C), возрастает доля гидрооксихлоркарбоната магния (эндоэффекты

при 280°C, 470°C и 600 °C) и гидрооксида железа (эндоэффекты при 280°C и 400°C). При гидратации высокомагнезиального вяжущего образуется гидроферрит магния (эндоэффекты при 310°C и 500°C).

Высокая реакционная способность железосодержащего компонента подтверждена при исследовании модельных магнезиальных композиций из каустического магнезита и минералов: андрагита $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$ и пирита. $Fe[S_2]$.

Модельное вяжущее из 40% каустического магнезита MgO и 60% реактива Al_2O_3 использовано для исследования влияния повышенных температур на фазовые превращения при твердении магнезиальной композиции. 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°C в течение 10 ч. В последующем все образцы твердели в нормальных условиях. Прочность материалов определяли через 1 и 7 сут (табл. 1).

Часть образцов в возрасте 7 сут перед испытаниями подвергали тепловой обработке (0,5 ч) при температурах 300°C и 400°C, заметно влияющих на прочность материала. Фрагменты образцов после испытания анализировали рентгенофазовым и термическим методами.

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

Дегидратация комплекса $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$, характерного только для смешанного вяжущего, отмечена эндоэффектами при 250°C 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°C, 440°C), а также гидроалюминаты магния типа гидроталькита (эндоэффекты при 250°C и 500°C).

Анализ результатов механических испытаний (табл. 1) показал, что выдерживание образцов при

**Влияние условий твердения
на прочностные показатели смешанного магниального вяжущего**

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

90°С 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°С) и в 13 – 15 раз (400°С).

Изменения прочностных показателей затвердевшего вяжущего определяются характером гидратообразования. Твердение образцов при 90°С активизирует гидратационную способность MgO и Al₂O₃, о чем свидетельствует значительное снижение интенсивности дифракционных отражений этих фаз. Выдерживание при 90°С 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)₂.

Основным кристаллогидратом в вяжущих нормального твердения является 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O. Значительная доля фазы формируется в первые сутки, а в период 1 – 7 сут увеличивается только на 15%.

Повышение температуры твердения до 90°С затрудняет образование 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O: содержание гидрата почти на 30% меньше, чем при нормальных условиях. Это обусловлено преимуществен-

ным формированием Mg(OH)₂, который не участвует в образовании комплекса 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O.

Активизирующее влияние раствора MgCl₂ способствует проявлению гидратационных свойств Al₂O₃ и образованию при нормальном твердении аморфного Al(OH)₃, а при увеличении температуры – кристаллизации гидрата. При повышенной температуре твердения усложняется фазовый состав кристаллогидратов вяжущего за счет гидрооксихлоркарбоната магния Mg(OH)₂·MgCl₂·2MgCO₃·6H₂O и гидроталькита 5Mg(OH)₂·MgCO₃·2Al(OH)₃·4H₂O. Формированию карбонатсодержащих комплексов предшествует ранняя карбонизация Mg(OH)₂, которую, по данным [4], активизирует MgCl₂. Выявлена [3] зависимость процессов образования пентагидрооксихлорида и гидрооксихлоркарбоната магния, включающая одновременное увеличение содержания гидратов. Формированию гидрооксихлоркарбоната магния благоприятствует увеличение плотности раствора хлорида магния, чему могло способствовать выдерживание отформованных образцов при повышенной температуре.

Обработка образцов при 300°С 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 другие. 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 [5], при нагревании гидроталькита до температуры $250 - 320^\circ\text{C}$ выделяются четыре молекулы кристаллизационной воды, и удаляется конституционная вода гидроксида алюминия. Это подтверждается увеличением доли Al_2O_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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Снижение терми-

ческой 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_3 в материале, твердевшем при 90°C .

Выводы. Реакционная способность железосодержащего компонента обеспечивает высокую активность магнезиальной композиции оксихлоридного твердения, многообразие кристаллических и гелевых гидратов. Оптимизация вещественного состава за счет железосодержащего компонента повысит эффективность смешанных магнезиальных вяжущих.

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 $300 - 400^\circ\text{C}$.

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

Список литературы

1. Зырянова В.Н., Бердов Г.И., Верещагин В.И. Физико-химические процессы и технология получения композиционных магнезиальных вяжущих материалов с использованием магнийсиликатных наполнителей // Техника и технология силикатов. – 2010. – №1. – С. 37–41.
2. Орлов А.А., Черных Т.Н., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я. Энергосбережение при получении магнезиального вяжущего строительного назначения // Строительные материалы. – 2011. – №8. – С. 47 – 50.
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. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розилова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.