

УДК 666.941.2

МАГНЕЗИАЛЬНЫЙ ЦЕМЕНТ ПОВЫШЕННОЙ ВОДОСТОЙКОСТИ

В.А. Лотов, Н.А. Митина

Томский политехнический университет

E-mail: mitinana@yandex.ru

Лотов Василий Агафонович,
д-р техн. наук, профессор
кафедры технологии силикатов
и наноматериалов Института
физики высоких технологий
ТПУ. E-mail: valotov@tpu.ru

Область научных интересов:
технология силикатов и
теплоизоляционных материалов.

Митина Наталья Александровна, канд. техн. наук,
доцент кафедры технологии
силикатов и наноматериалов
Института физики высоких
технологий ТПУ.

E-mail: mitinana@tpu.ru.

Область научных интересов:
химия и технология
минеральных вяжущих
материалов, разработка составов
и технологии
теплоизоляционных материалов
на основе минерального сырья.

Показана возможность перевода магнезиального цемента из разряда воздушных вяжущих материалов в гидравлические. Замена традиционных затворителей – растворов хлоридов и сульфатов магния, на раствор бикарбоната магния приводит к образованию в магнезиальном цементе нерастворимых в воде соединений, за счет которых вяжущее твердеет как на воздухе, так и в воде.

Ключевые слова:

Магнезиальный цемент, коэффициент водостойкости, затворитель, бикарбонат магния.

Key words:

Magnesia cement, water resistance coefficient, gaging fluid, magnesium bicarbonate.

Состав магнезиального цемента или цемента Сореля со времени своего создания и до настоящего времени не претерпел сколь-либо существенных изменений. Объясняется это необходимостью

соблюдения достаточно жесткого соотношения в его составе между каустическим магнезитом и затворителем. При затворении водным раствором хлорида магния состав содержит 62...67 мас. % MgO и 33...38 мас. % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а при затворении раствором сульфата магния состав содержит 80...84 мас. % MgO и 16...20 мас. % MgSO_4 [1]. При отклонении от этих соотношений прочность изделий падает. Другие известные составы магнезиальных цементов, как правило, содержат различные виды наполнителей (диопсид, серпентинит, тремолит и др.) при сохранении постоянства соотношения между MgO и солью.

Магнезиальные цементы относятся к группе воздушных вяжущих веществ и основными их недостатками является низкая водостойкость, оцениваемая коэффициентом водостойкости в пределах 0,1...0,3 и необходимостью использования свежееобожженного магнезита для получения цементного камня с прочностью 30...50 МПа в возрасте 28 суток при воздушном твердении при относительной влажности воздуха менее 60 %. Кроме того, каустический магнезит должен содержать не менее 85 мас. % MgO .

Низкая водостойкость изделий из магнезиального цемента объясняется присутствием в конечных продуктах гидратации вяжущего тригидроксихлоридов ($3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) или тригидроксисульфатов ($3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) магния, которые способны растворяться в воде. Поэтому закономерно возникает вопрос о возможности использования затворителя, который был бы активен по отношению к MgO и образовывал бы продукты гидратации не растворимые в воде и обеспечивающие формирование структуры изделий с прочностью, не уступающей прочности изделий из классического магнезиального цемента. Ответ на поставленный вопрос нами найден и решается он при использовании в качестве жидкости затворения водного раствора бикарбоната магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ при следующем соотношении: каустический магнезит – 60...75 мас. %, водный раствор $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ – 25...40 мас. %.

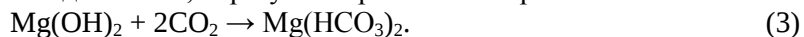
При взаимодействии каустического магнезита с водным раствором $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ сначала протекает реакция гидратации:



Образовавшийся гидроксид магния далее взаимодействует с бикарбонатом магния по реакции:



с образованием гидрата гидрокарбоната магния и диоксида углерода, который, вступая во взаимодействие с избытком гидроксида магния, образует вторичный бикарбонат магния:



Вторичный бикарбонат магния вновь взаимодействует с гидроксидом магния по реакции (2) с образованием новой порции гидрата гидрокарбоната магния, который вместе с гидроксидом магния образует первичные продукты гидратации магнезального цемента, обеспечивающие его твердение в процессе перекристаллизации первичных коллоидных продуктов в кристаллическое состояние.

Таким образом, в результате последовательного и циклического протекания реакций (1–3) в цементном камне образуются две основные кристаллические фазы – гидроксид магния и гидрат гидрокарбоната магния, количественное соотношение между которыми предопределяется содержанием бикарбоната магния в жидкости затворения. Отсутствие растворимых соединений в цементном камне из такого вяжущего [2] предопределяет его повышенную водостойкость с коэффициентом водостойкости 1,1...1,4. Такой цементный камень твердеет с увеличением прочности не только в воздушной среде с относительной влажностью более 75 %, но и в воде после предварительного твердения на воздухе в течение 3–7 суток.

Существенным преимуществом такого вяжущего является возможность использования лежалого каустического магнезита с содержанием активного оксида магния более 40 мас. %. Порошок лежалого магнезита может содержать в своем составе кроме MgO также $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgCO_3 , образующиеся при взаимодействии MgO с влагой и углекислым газом воздуха. Примеси $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgCO_3 не снижают активности взаимодействия порошка лежалого магнезита с раствором бикарбоната магния, так как взаимодействие $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ протекает по реакции (2, 3), а MgCO_3 взаимодействует с диоксидом углерода, образующимся при протекании реакции (2), по реакции:



и получаемый бикарбонат магния далее взаимодействует с $\text{Mg}(\text{OH})_2$ по реакции (2).

При экспериментальной проверке вяжущего использовались свежееобожженный каустический магнезит с содержанием активного MgO – 88 мас. % (магнезит-1), лежалый магнезит с содержанием MgO – 53,9 мас. %, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 34,1 мас. % (магнезит-2) и лежалый магнезит с содержанием MgO – 38,7 мас. %, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 4,03 мас. % и MgCO_3 – 21,0 мас. % (магнезит-3). Удельная поверхность магнезитовых порошков составляла 350 м²/кг, остаток на сите № 008 – 9,2 мас. %.

Водный раствор бикарбоната магния готовится путем растворения в течение 10 мин магнезита-3 в воде при давлении углекислого газа в автоклаве 0,5...1,0 МПа.

В водной суспензии магнезита-3 при контакте с углекислым газом протекают реакции (1), (3) и (4).

После обработки в автоклаве с мешалкой (5...10 мин) водный раствор содержал 35...40 г/л $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ в пересчете на безводное вещество. Следует отметить, что максимальная растворимость в воде водного бикарбоната магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет 19 г/100 г воды при 0 °С и 34,5 г/100 г воды при 100 °С [2].

При изготовлении образцов к исходному магнезиту приливали раствор $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ в ранее указанном количестве 25...40 мас.% до получения пластичного теста нормальной густоты, из которого формовали образцы размером 2×2×2 см. После суточного твердения на воздухе образцы извлекались из форм и после 3-х суточного твердения в воздушной среде часть образцов помещалась в воду, часть образцов помещалась в эксикатор над водой, а часть

образцов продолжала твердеть на воздухе. Через 28 суток твердения у образцов определялся предел прочности при сжатии, результаты определений представлены в табл. 1.

Таблица 1. Состав и свойства экспериментальных образцов

Пример	Состав вяжущего, мас. %		Условия твердения	Предел прочности при сжатии, МПа (28 сут)	Коэффициент водостойкости
	Каустический магнезит	Раствор $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$			
1	Магнезит-1 – 60	40	Воздушная среда	46,2	
2	Магнезит-2 – 75	25		41,8	
3	Магнезит-3 – 70	30		44,5	
4	Магнезит-1 – 60	40	Воздушно-влажная среда в эксикаторе	35,3	
5	Магнезит-2 – 75	25		31,5	
6	Магнезит-3 – 70	30		32,7	
7	Магнезит-1 – 60	40	Водная среда	64,6	1,40
8	Магнезит-2 – 75	25		47,6	1,14
9	Магнезит-3 – 70	30		52,2	1,17
10	Магнезит-1 – 65	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 35	Воздушная среда	55,4	
11	Магнезит-1 – 65	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 35	Воздушная, затем водная среда	18,3	0,33

Коэффициент водостойкости определялся по отношению прочности при сжатии образцов, твердевших в воде, к прочности образцов, твердевших на воздухе. В этой же таблице представлены результаты определений прочности и водостойкости образцов, полученных затворением магнезита-1 раствором MgCl_2 .

Анализ данных таблицы показывает, что затворение каустического магнезита водным раствором бикарбоната магния позволяет получать изделия на основе магнезиального вяжущего с прочностью, не уступающей прочности изделий, изготовленных из классического вяжущего. Высокая водостойкость изделий, изготовленных из вяжущего экспериментальных составов, обусловлена принципиально новым составом малорастворимых продуктов гидратации, образующихся при твердении как в воздушной, так и в водной среде.

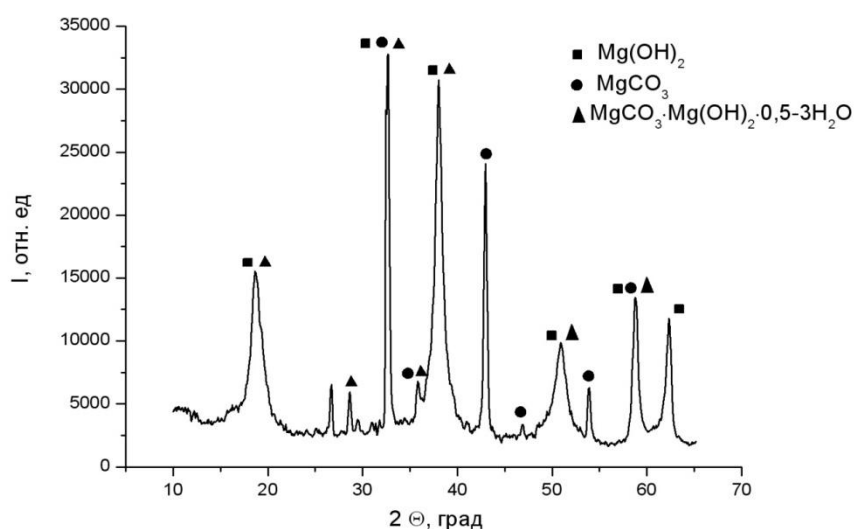


Рис. 1 Рентгенограмма образцов на основе Магнезита-1, затворенного раствором бикарбоната магния

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 1) подтверждают наличие нерастворимых новообразований в продуктах гидратации магнезиального вяжущего, затворенного раствором

бикарбоната магния. Так, состав новообразований представлен в основном следующими фазами: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 и $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot (0,5-3)\text{H}_2\text{O}$. На рентгенограмме гидрат гидрокарбоната магния фиксируется как устойчивое кристаллическое соединение с 0,5 молекулами воды. $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, образующийся в результате протекания химической реакции (2) при взаимодействии гидроксида магния с бикарбонатом магния, фиксируется в цементном камне в ранние сроки твердения.

На диаграмме дифференциально-термического анализа (рис. 2) отмечаются эндоэффекты с максимумами при температурах 120, 440, 610 и 730 °С.

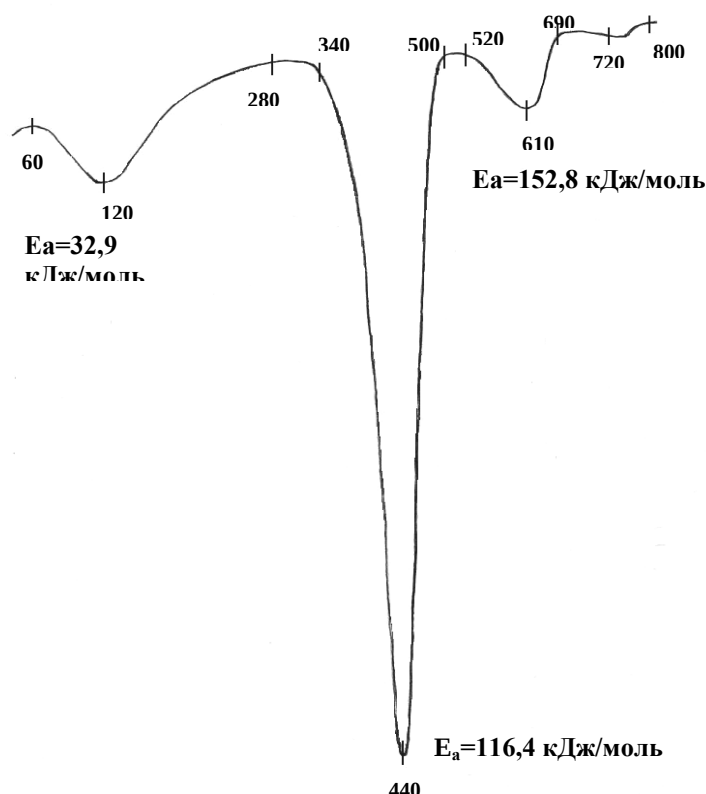


Рис. 2. Термограмма образцов на основе Магнезита-1, затворенного раствором бикарбоната магния

Эндоэффект при 120 °С соответствует удалению адсорбционной воды и кристаллогидратной воды из гидрата гидрокарбоната магния. Эндоэффект при 440 °С свойственен дегидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а также дегидратации части $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot (0,5-3)\text{H}_2\text{O}$. При температуре 610 °С и 730 °С происходит диссоциация образующегося MgCO_3 и окончательное разложение гидрата гидрокарбоната магния.

Таким образом, использование принципиально новой жидкости затворения, позволяет перевести магнезиальные вяжущие вещества из группы воздушных вяжущих в группу гидравлических вяжущих веществ, которые, как и портландцемент, найдут широкое применение при производстве различных строительных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – С. 54–59.
2. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 156–159.

Поступила 23.11.2011 г.