

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ И ВОДОСТОЙКОСТИ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА ОТ СПОСОБОВ УПЛОТНЕНИЯ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ

Н.С.Ступень, Б.С.Шевченко
Биологический факультет, БрГУ
Брест, Беларусь

В статье рассмотрены аспекты различных способов уплотнения формовочных смесей на основе магнезального цемента. Прессование рассматривается как один из способов повышения прочности и водостойкости изделий из каустического магнезита. Прессование позволяет избежать появления высолов на поверхности изделий за счет уменьшения количества затворяющего раствора, а также улучшить поровую структуру магнезального цемента, что способствует повышению прочности и водостойкости изделий. Прессованные изделия на основе магнезального цемента обладают значительной прочностью, водостойкостью и высокими декоративными качествами.

Ключевые слова: каустический магнезит, микрокремнезем, бишофит, литье, вибрирование, прессование, оксихлориды магния, гидросиликаты магния из грушсы сепиолита и серпентина, контактно-конденсационное твердение.

Среди многочисленных способов уплотнения строительных смесей литье, вибрирование и прессование являются наиболее распространенными. В производстве изделий на основе каустического магнезита и доломита более распространенными являются литье и вибрирование. Прессование давлением 10-15 МПа применяют в производстве ксилолитовых и фибролитовых плит. Невысокое давление прессования в данном случае объясняется деформационными особенностями заполнителей - древесных опилок, стружек и волокон.

Как известно, магнезиальный цемент быстро твердеет, отличается высокой прочностью, способностью связывать органические и неорганические заполнители. Изделия из него имеют высокие декоративные качества, но характеризуются низкой водостойкостью. Анализ литературных данных показал, что все многообразные способы повышения водостойкости строительных изделий на основе магнезального цемента реализуются путем защиты изделий от увлажнения, либо путем повышения водостойкости изделий за счет увеличения водостойкости вяжущих, модифицируя их различными гидравлическими добавками. Но наличие среди продуктов твердения труднорастворимых соединений не в

полной мере устраняет причину низкой водостойкости магнезиального цемента. В присутствии хлорид - ионов гидроксид и оксихлориды магния (продукты твердения магнезиального цемента) обладают повышенной растворимостью [1]. Кроме этого, одной из проблем получения качественных изделий из магнезиального цемента является устранение высолов на их поверхности, появление которых также связано с избыточной концентрацией хлорид - ионов при использовании магнезиальных вяжущих в литых или вибрированных смесях. Однако уменьшение количественного содержания хлорид-ионов путем снижения концентрации хлорида магния в растворе затворения приводит к снижению прочности и водостойкости изделий. Это связано с тем, что для обеспечения нормального твердения каустического магнезита необходима концентрация $MgCl_2$ в растворе затворения не менее 15%. Если эту концентрацию сохранить и одновременно уменьшить количество раствора хлорида магния в смеси, растворимость гидроксида и оксихлоридов магния, а также возможность образования высолов уменьшается. Однако снижение содержания жидкости в формовочной смеси обуславливает ухудшение ее удобоукладываемости и необходимость применения более интенсивных способов уплотнения, в частности, прессования. В этом случае представляется возможным уменьшить содержание затворителя, с одной стороны, а с другой - увеличить плотность материала, что должно положительно сказаться на его прочности и водостойкости.

С целью оценки эффективности различных способов уплотнения формовочных смесей была выполнена серия экспериментов, в которой образцы изготавливали литьем вибрированием и прессованием различным по величине давлениями. В качестве вяжущего использовали каустический магнезит марки ПМК-75 Саткинского завода (Челябинской области).

Дозируемое количество бишофита подбирали в каждом отдельном случае в зависимости от способа уплотнения формовочной смеси. Подвижность литой смеси соответствовала нормальной консистенции по Вика. Вибрируемые смеси имели такое водосодержание, чтобы при принятом времени уплотнении (1 и 3 мин.) они не расслаивались. Влажность прессуемых смесей подбирали такой, чтобы при соответствующем давлении не происходило отжатие воды. Давление прессования изменяли в диапазоне от 10 до 60 МПа, с интервалом 10 МПа.

После 28 суток твердения в естественных условиях определяли прочность при сжатии образцов в сухом и водонасыщенном состоянии.

Результаты эксперимента показали, что уплотнение смесей из магнезиального цемента вибрированием по сравнению с литьем приводит к незначительному снижению прочности образцов в сухом и водонасыщенном состояниях (с 38 МПа до 26 МПа в сухом и с 21 до 14 МПа в водонасыщенном состоянии). Коэффициент размягчения при этом практически остается неизменным. При переходе к прессованию прочность при сжатии повышается и при давлении прессования 40 МПа достигает 42 МПа в сухом и 25 МПа в водонасыщенном состояниях. При увеличении давления прессования прочность и водостойкость магнезиального цемента уменьшаются. Такое изменение свойств магнезиального цемента связано с изменением величины соотношения $MgCl_2/MgO$. При переходе от литья к уплотнению формовочных смесей вибрированием наблюдается снижение величины $MgCl_2/MgO$ от 0,25 при литье до 0,15 при вибрировании. Это обуславливает образование плохо закристаллизованных оксихлоридов, что отрицательно сказывается на прочности и водостойкости затвердевшего камня [2]. Эти выводы подтверждаются комплексными физико-химическими методами исследования. На рентгенограммах образцов, изготовленных вибрированием видны размытые пики небольшой интенсивности с $d/n=3.88; 2.88; 2.72; 2.39 \text{ \AA}$, что соответствует оксихлоридам типа $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ и $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$. Наблюдается преобладание аморфной и мелкокристаллической фазы.

Прессование позволяет получить более плотную мелкокристаллическую структуру материала, поэтому несмотря на дальнейшее уменьшение соотношения $MgCl_2/MgO$, прочность и водостойкость увеличивается (на рентгенограммах явное преобладание кристаллической фазы).

При стабилизации соотношения $MgCl_2/MgO$, можно более наглядно проследить зависимость свойств магнезиального цемента от содержания жидкой фазы формовочных смесей, а соответственно и от способа уплотнения. Для этого формовочные смеси затворяли бишофитом разной плотности (концентрации), сохраняя при этом постоянным соотношение $MgCl_2/MgO$, равным 0,072. Это то минимальное содержание хлорид-ионов, которое необходимо для обеспечения твердения магнезиального цемента с образованием оксихлоридов магния.

Анализ результатов эксперимента показал, что литые образцы при принятом соотношении $MgCl_2/MgO$ обладают малой прочностью в сухом и водонасыщенном состояниях, очень низким коэффициентом размягчения - 0,48. При вибрировании смеси наблюдается незначительное улучшение свойств. Дальнейшее улучшение свойств наблюдается при прессовании смесей под давлени-

ем 10-40 МПа. При увеличении давления прессования до 60 МПа прочность образцов снижается, хотя коэффициент размягчения продолжает возрастать. Снижение прочности у сухих и водонасыщенных образцов, по-видимому, связано с явлением так называемой «перепрессовки» материала. Вероятно, при повышении давления происходит отжатие пленочной воды в поровое пространство. Избыточное давление приводит к состоянию системы, когда все поровое пространство заполняется водой. При этом дальнейшее сжатие системы сводится к упругой обратимой деформации частиц. Кроме этого, по мере уменьшения объема пор возрастает количество «запрессованного» воздуха, за счет заполнения водой воздухопроводящих каналов. Все эти процессы нарушают структурообразование, что ведет к ухудшению свойств затвердевшего цементного камня.

Выигрыш в прочности и водостойкости при переходе от литья к прессованию ощущим на образцах из магнезиального цемента, модифицированного микрокремнеземом (10% по массе).

На рентгенограммах прессованных образцов появляются рефлексы с $d/n=4.53; 2.14$ А и с $d/n=9.85; 4.31; 3.86; 2.58$ А, что соответствует гидросиликатам типа серпентина и сепиолита, которые придают материалу водостойкость. Кроме гидросиликатов магнезия удалось идентифицировать хорошо закристаллизованные оксихлориды магнезия типа $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ ($d/n=3.88; 2.88$ А) и $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ ($d/n=2.72; 2.39$ А). Данные рентгенофазового анализа согласуются с данными дифференциально-термического исследования. Эндотермические эффекты в области температур 90-220 относятся к дегидратации и частичному разложению выше названных оксихлоридов. Слабые экзотермические эффекты при 720-740 С и 840-860 С свидетельствуют о присутствии в системе сепиолита, который в температурном интервале 720-860 С превращается в хризотил. Рентгенофазовый и термический анализ образцов, изготовленных литьем показал отсутствие закристаллизованных гидросиликатов магнезия. Мелкокристаллическая фаза представлена лишь гидроксидом и гидроксохлоридом магнезия.

Тонкодисперсный микрокремнезем при прессовании способствует формированию более плотной упаковки материала, при этом увеличивается суммарная контактная поверхность, что обуславливает повышение прочности и водостойкости. Можно предположить, что уплотнение формовочных смесей прессованием создает предпосылки для контактно-конденсационного твердения [3], способствующего возникновению истинных фазовых контактов.

«Спекание частиц» может происходить как за счет самодиффузии гидратированных частиц в местах контакта, так и за счет растворения кристаллов в жидкой фазе и кристаллизации их в местах контакта. Такой тип твердения а сочетании с гидратационным твердением обеспечивает повышение прочности. Контактно-конденсационное твердение в большей степени характерно для вяжущего с добавкой микрокремнезема чем для чистой магнезиального цемента. Это связано с тем, что тонкодисперсные системы обладают избыточной поверхностной энергией, для них характерно самопроизвольное образование пространственных структур, что является одним из факторов улучшения структурно-механических свойств материала.

При переходе от литья к прессованию в значительной степени увеличивается показатель однородности пор и уменьшается показатель среднего размера пор.

При прессовании уменьшается содержание свободного хлорида магния в магнезиальном цементе, что приводит к повышению водостойкости за счет понижения растворимости, образующихся гидроксида и оксихлоридов магния. Уменьшение расхода затворителя исключает появлением высолов на поверхности изделий делает смеси более экономичными. Рациональная величина прес-сующих давлений находится в области 30-50 Мпа. Такое давление прессования применимо и при изготовлении изделий из мелкозернистых бетонов на основе магнезиального цемента.

Литература

1. Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. Современные физико-химические представления о процессах твердения минеральных вяжущих веществ //Строительные материалы, М.- 1960.№1.-С.21-28.
2. Логвиненко А.Г. Образование оксихлоридов магния.- М.: Химия, 1968.
3. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества.- Рига: Зинатне 1971.-331с.