

Строительные материалы, изделия и конструкции

УДК 691.5

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАГНЕЗИАЛЬНОГО КАМНЯ

В.В. Зимич, Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, В.Н. Пудовиков, А.В. Перминов

PECULIAR FEATURES OF INFLUENCE OF ADMIXTURE OF IRON HYDROXIDE SOL ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF MAGNESIA STONE

V.V. Zimich, L.Y. Kramar, T.N. Chernich, V.N. Pudovikov, A.V. Perminov

Представлены результаты исследования влияния добавки золя гидроксида железа на твердение магнезиального теста и формирование структуры и свойств камня. Установлено, что золь гидроксида железа является эффективной добавкой, позволяющей активизировать набор прочности камня в раннем возрасте и получить магнезиальный камень с прочностью 80 МПа и более, водостойкостью не ниже 0,8 и гигроскопичностью не более 2 %.

Ключевые слова: магнезиальное вяжущее, магнезиальный камень, золь гидроксида железа, гидратация, новообразования.

The results of studying the influence of iron hydroxide sol on hardening of Mg mixture and the formation of structure and properties of the stone are given. It is established that the iron hydroxide sol is an efficient additive that enhances the strength of stone at early period and get a stone with the strength of magnesia of 80 MPa or more, with water resistance not less than 0.8, and hygroscopicity of no more than 2 %.

Keywords: magnesium oxychloride cement, magnesia stone, iron hydroxide sol, hydration, neoformations.

В производстве строительных материалов часто приходится обращаться к природе, которая порой подсказывает удивительные и неожиданные решения. Для этого при получении новых современных материалов с использованием магнезиального вяжущего требуется осмысление геологических процессов образования в Земной коре месторождений магнезиальных пород. Так В.А. Рудником [1] установлено, что перерождение магнезиальных магматических (гипербазитов) и осадочных (карбонатов, бруситов) пород под воздействием гидротермальных и метасоматических процессов связано с привнесением в них извне кремнезема и ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} . Позднее, при изучении Онотского месторождения оталькованных магнезитов, эти закономерности были подтверждены исследованиями О.А. Каплина с соавторами [2]. Они установили, что вследствие активного привноса в породы даже незначительного количества кремнезема и высокоактивных ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} при низкотемпературном метасоматозе в магнезитах

происходит замещение части ионов Mg^{2+} на привнесенные ионы железа и это способствует активному развитию в ней процессов отальковывания или серпентинизации.

Высокая активность ионов железа по отношению к магнезиальным породам объясняется близкими размерами радиусов ионов магния и железа, что и приводит к замещению части магния на ионы железа, значительной скорости процесса перерождения и изменению состава и свойств горных пород.

Учитывая это обстоятельство, была выдвинута гипотеза о положительном влиянии тонкомолотых добавок металлургического шлака и железистого агломерата со значительным содержанием трех- и двухвалентного железа на состав гидратных фаз и свойства магнезиального камня [3, 4]. В результате проведенных исследований установлено, что железосодержащие добавки способствуют ускорению гидратации магнезиального вяжущего, изменению состава гидратных фаз, структу-

ры и свойств получаемого камня. В результате получен модифицированный железосодержащими добавками оксихлоридный магнезиальный камень, имеющий повышенную прочность, водостойкость и низкую гигроскопичность. Но такие добавки необходимо вводить в количестве 5–10 % от массы вяжущего, в то время как при метасоматозе ионов Fe^{3+} , Fe^{2+} привносится значительно меньше, но их влияние на превращения в магнезиальных породах эффективнее. Кроме того, в работах исследователей Петербургского госуниверситета путей сообщения [5–7] доказано, что эффективность добавок – золя кремнезема и железо(III)-содержащего золя, как активаторов гидратации и упрочнения цементных материалов, значительно выше, чем тонкомолотых минеральных добавок. В связи с этим для улучшения свойств магнезиального камня представляется интересным использование в качестве модифицирующей добавки золя гидроксида железа.

Цель настоящей работы: изучить влияние золя гидроксида железа на фазовый состав, структуру и свойства хлормагнезиального камня.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- 1) оценить влияние золя на характеристики магнезиального теста;
- 2) изучить процесс гидратации и твердения вяжущего при введении золя гидроксида железа и исследовать его влияние на фазовый состав и структуру модифицированного камня;
- 3) исследовать технические свойства полученного камня.

Для проведения исследований использовали следующие материалы:

- вяжущее – порошок каустический магнезитовый ПМК-75 в соответствии с ГОСТ 1612–87 и ТУ 5745-004-70828456-2005;
- затворитель – бишофит технический шестиводный в соответствии с ГОСТ 7756–73;
- хлорид железа $FeCl_3$ марки ЧДА – ГОСТ 4147–74.

Модифицирующую добавку – золь гидроксида железа получали из хлорида железа в соответствии с методикой [8], концентрация золя гидроксида железа в добавке составляла 0,1 %.

Для исследования влияния добавки золя гидроксида железа на свойства камня был реализован двухфакторный план эксперимента, в котором значимыми факторами приняты: X_1 – плотность затворителя, варьируемая от 1,20 до 1,24 г/см³; X_2 – количество добавки золя от 0 до 1 % от массы вяжущего, исходя из предварительно проведенных исследований.

Откликами служили основные характеристики магнезиального теста (нормальная плотность и сроки схватывания) и камня (прочность при сжатии в разном возрасте, гигроскопичность и водостойкость).

Фазовый состав оценивали с помощью ДТА и РФА, особенности структуры получаемого

каменя изучали, используя электронный микроскоп.

Образцы готовили из теста нормальной плотности в виде балочек 4×4×16 см, которые твердели и набирали прочность в естественных условиях при температуре (20±5) °С и относительной влажности воздуха (65±5) %.

При введении золя в затворитель проводили корректировку его плотности.

Результаты исследований подвергали математической обработке. По полученным математическим моделям оценивали влияние варьируемых факторов на свойства магнезиального теста и камня. Достоверность результатов исследований контролировали назначением количества опытов в серии, обеспечивающим доверительную вероятность не менее 95 %.

Важными показателями, характеризующими свойства магнезиального теста и его технологичность, являются нормальная плотность и сроки схватывания. Влияние золя на подвижность модифицированного магнезиального теста представлено на рис. 1. Полученные зависимости показывают, что введение добавки золя гидроксида железа в состав магнезиального теста приводит к снижению нормальной плотности на 10 % относительно бездобавочного. Наибольший эффект от действия добавки проявляется при введении ее в количестве 0,5–0,75 % от массы вяжущего независимо от плотности затворителя.

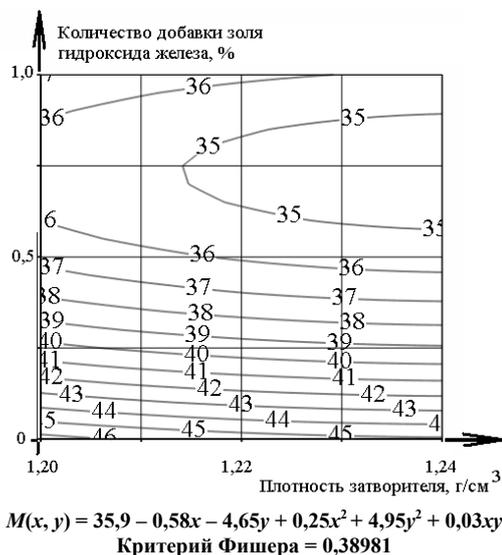


Рис. 1. Нормальная плотность хлормагнезиального теста, %

Характер влияния добавки золя на сроки схватывания магнезиального теста показан на рис. 2.

Из полученных выше зависимостей видно, что добавка золя гидроксида железа приводит к существенному замедлению сроков схватывания магнезиального теста, примерно на 30–40 минут. Вероятно, это связано с тем, что частицы золя, являясь мицеллами с высоким поверхностным зарядом, равномерно распределяясь в магнезиаль-

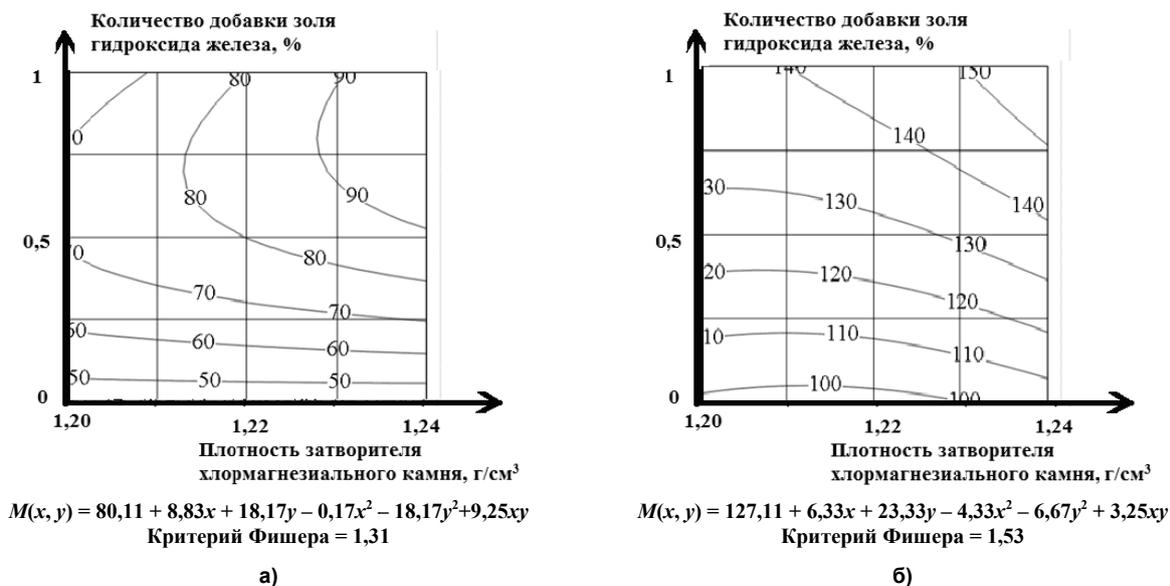


Рис. 2. Сроки схватывания теста вяжущего, содержащего добавку золя гидроксида железа, мин:
а – начало схватывания теста; б – конец схватывания теста

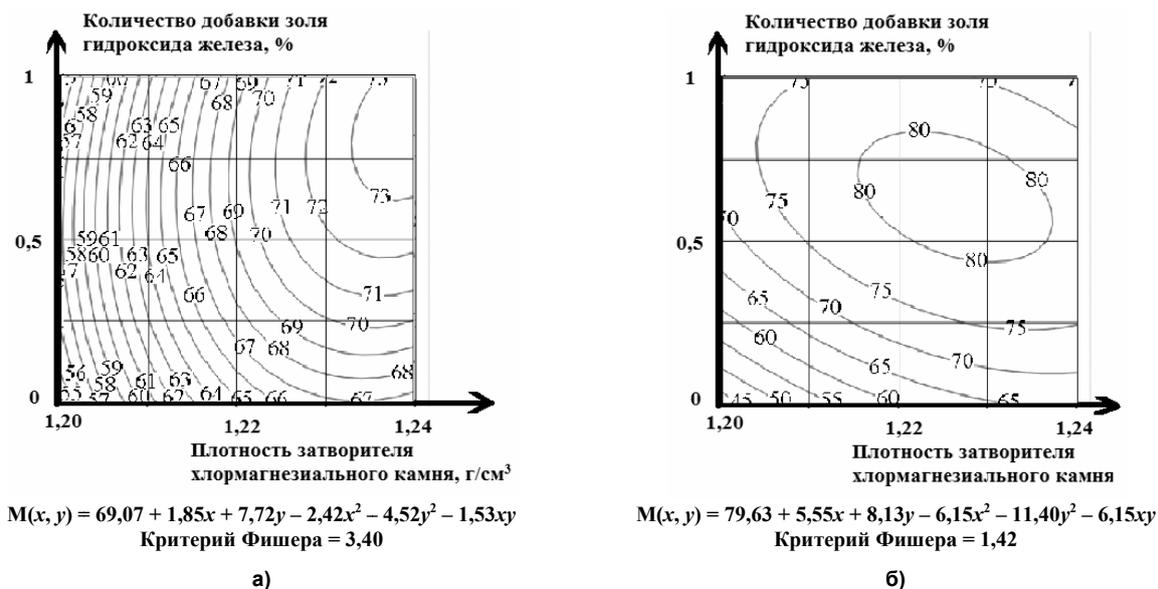


Рис. 3. Прочность модифицированного золем хлормagneзиального камня в разном возрасте: а – 28 сут; б – 60 сут

ном тесте, способствуют изменению величины поверхностного заряда частиц оксида магния, приводя к сжатию слоя иммобильной воды и увеличению подвижности смеси. Это, в свою очередь, блокирует частицы вяжущего, замедляет его гидратацию и схватывание.

Характер влияния золя гидроксида железа на прочность магниезального камня (рис. 3) позволяет сделать следующие выводы.

Добавка в первые сутки твердения не оказывает существенного влияния на прочность камня. Это, вероятно, связано с замедлением скорости гидратации из-за наведенного заряда вокруг частиц вяжущего (MgO). Но при дальнейшем твердении на модели четко формируется область с повышенными значениями прочности при плотности

затворителя 1,22–1,24 г/см³ и количестве добавки 0,5–1 %. Прочность камня при оптимальных значениях варьируемых факторов на 4–45 % выше прочности бездобавочных составов.

Дополнительно были исследованы гигроскопичность и водостойкость модифицированного хлормagneзиального камня (рис. 4) и выявлено следующее.

Добавка золя повышает коэффициент размягчения камня с 0,6 до 0,8 при снижении гигроскопичности с 8 до 2 %. Такое изменение характеристик магниезального камня, вероятно, связано с уплотнением структуры и изменением фазового состава гидратных новообразований и их заряда. Изменение зарядов гидратных фаз обусловлено внедрением катионов железа в их структуру.

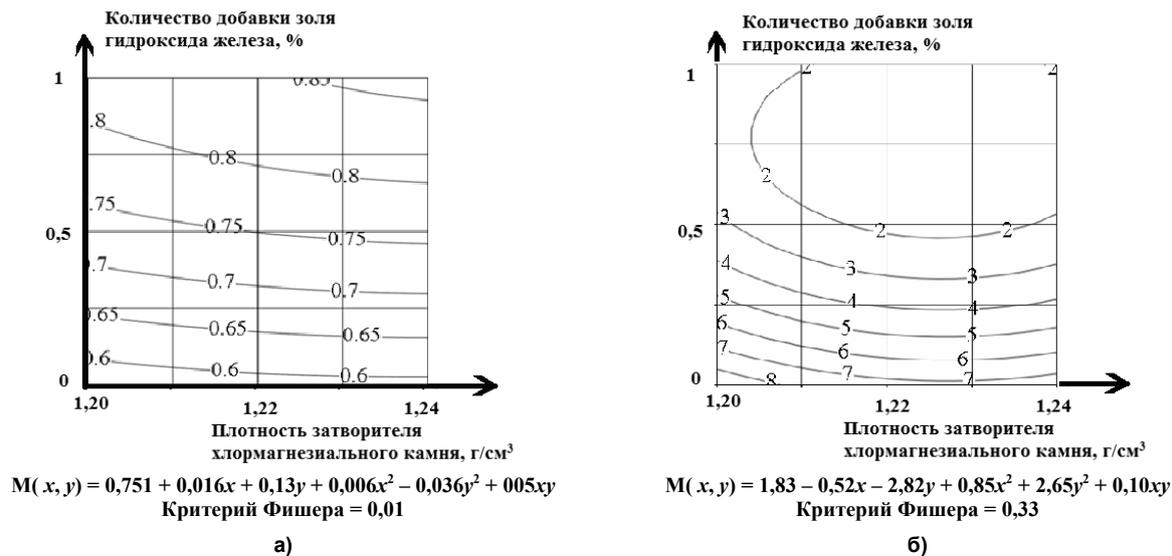


Рис. 4. Свойства хлормagneзиального камня, содержащего золь гидроксида железа: а – водостойкость; б – гигроскопичность

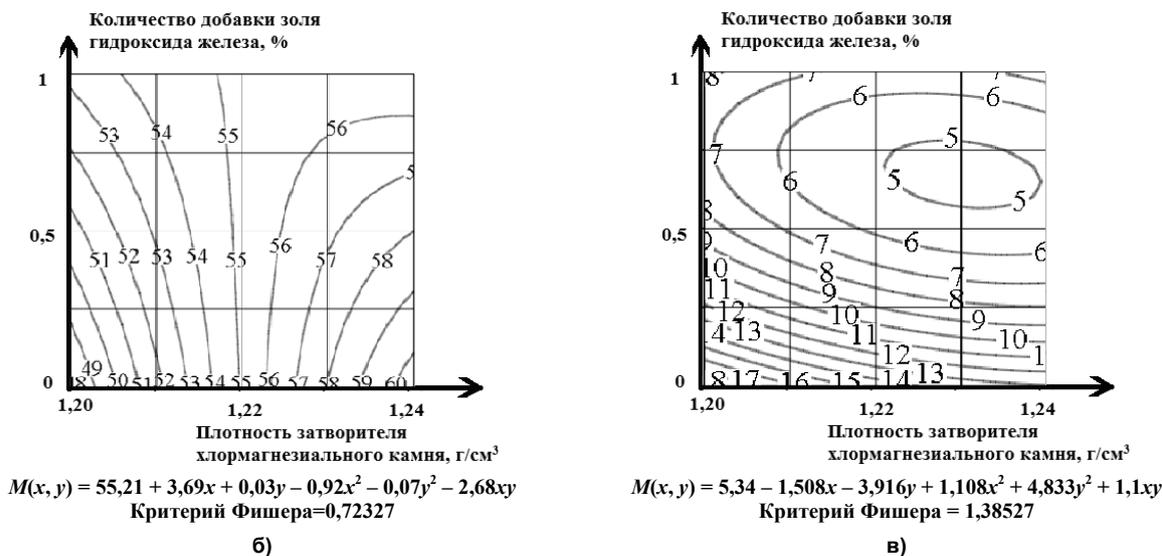
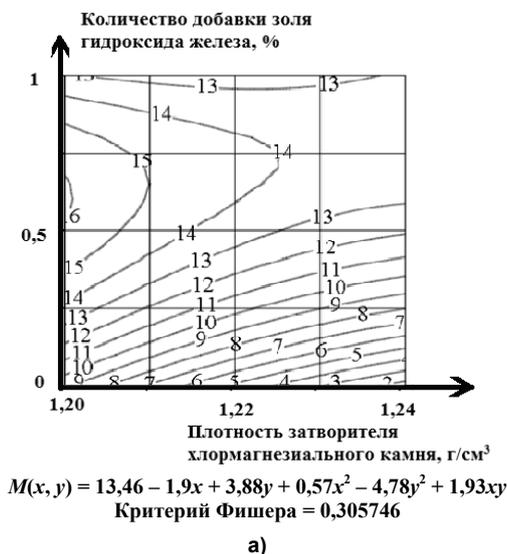


Рис. 5. Количественное содержание основных структурообразующих гидратных фаз модифицированного камня: а – гидроксид магния; б – пента- и триоксигидрохлорид; в – оксид магния

Для изучения влияния золя на фазовый состав хлормагниального камня проводили исследования фазового состава, их количественного и качественного содержания. Математические модели количественного содержания гидратных фаз, по данным ДТА, представлены на рис. 5.

Из рис. 5, б видно, что с увеличением плотности затворителя количество пента- и триоксигидрохлорида магния в камне повышается, при этом золь практически не оказывает существенного влияния на присутствие в камне рассматриваемых фаз. В то же время золь способствует значительному повышению содержания в камне гидроксида магния (рис. 5, а) и снижению содержания пережога MgO (рис. 5, в). Введение в магниальный тесто

добавки-золя в количестве от 0,5 до 1 %, приводит к формированию в структуре камня максимального количества гидроксида магния – 14–15%, и к снижению количества MgO до 5–6 %.

Результаты РФА подтверждают дериватографические исследования.

Согласно РФА, хлормагниальный камень в основном представлен следующими фазами (рис. 6, а):

– предпочтительно пентооксигидрохлоридом магния – $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ – с $d/n = 7,7; 4,19; 2,73; 2,43; 2,39; 1,97 \text{ \AA}$;

– в некотором количестве триоксигидрохлоридом магния ($3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$) – с $d/n = 8,3; 6,1; 4,08; 3,88; 2,71; 2,46 \text{ \AA}$;

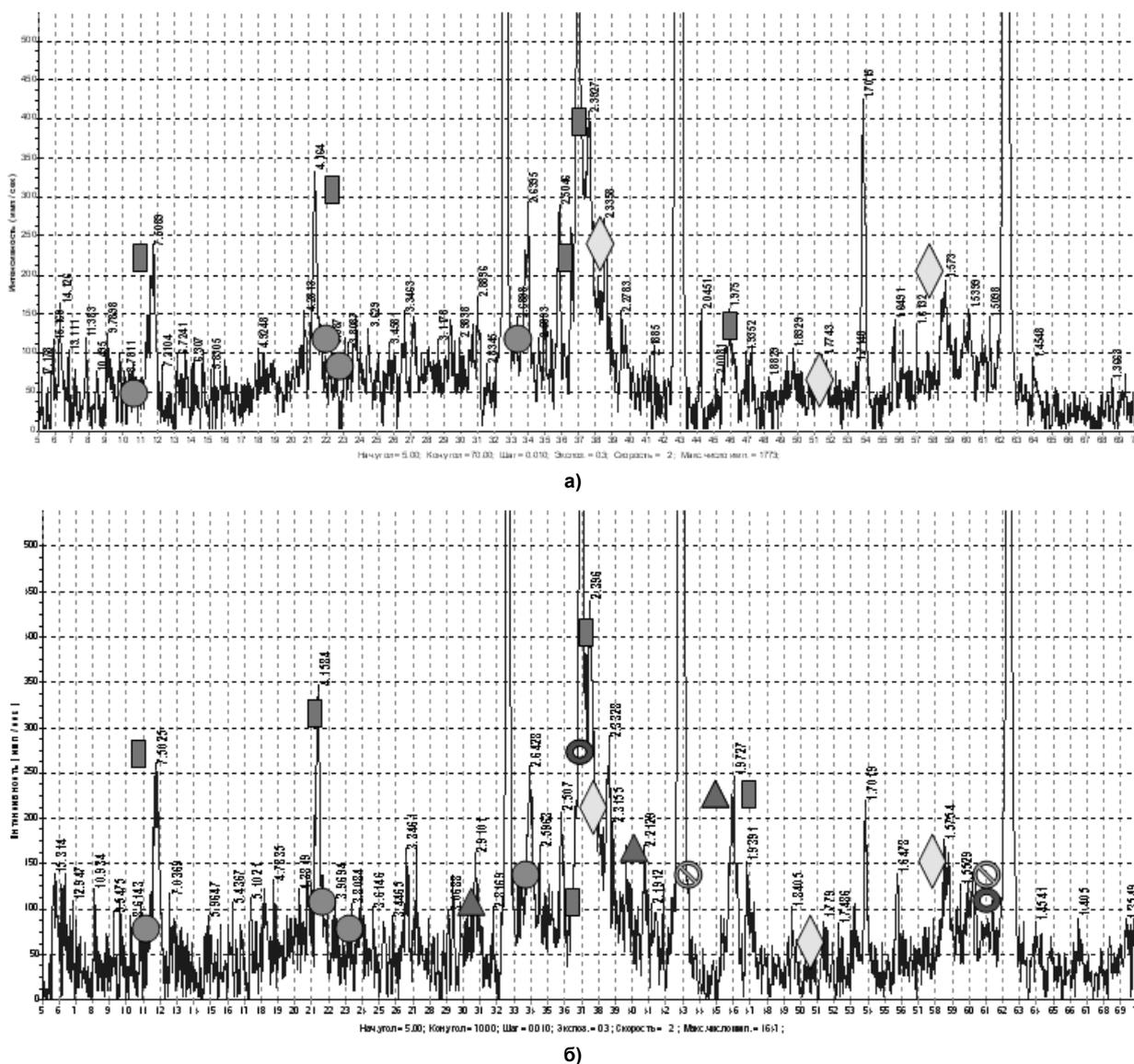


Рис. 6. РФА хлормагниального камня при оптимальной плотности затворителя $1,22 \text{ г/см}^3$:
а – бездобавочный состав; б – состав с 1 % добавки золя гидроксида железа

- $3\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
- $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$
- ◇ $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- ▲ $(\text{Fe},\text{Mg})(\text{OH})_2$
- (с точкой) FeO
- (с горизонтальной линией) $\text{FeO}(\text{OH})$

Строительные материалы, изделия и конструкции

– бруситом – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – с $d/n = 4,77; 2,37; 1,79; 1,57; 1,49; 1,37 \text{ \AA}$;
– периклазом – MgO – с $d/n = 2,431; 2,108; 1,485 \text{ \AA}$.

При введении золя гидроксида железа (рис. 5, б) дополнительно обнаружены:

– лепидокрокит – $\text{FeO}(\text{OH})$ – с $d/n = 6,26; 3,29; 2,47; 1,94; 1,73; 1,52; 1,37 \text{ \AA}$;

– вюсит – FeO – с $d/n = 2,49; 2,15; 1,52 \text{ \AA}$.

– амакинит – $(\text{Fe}, \text{Mg})\cdot(\text{OH})_2$ – с $d/n = 5,49; 4,79; 4,58; 2,913; 2,80; 2,30; 2,080; 1,957; 1,845; 1,728; 1,63; 1,55; 1,53; 1,38 \text{ \AA}$.

Основные пики пентаоксигидроксида магния до 14 суток имеют малую интенсивность, что, вероятно, связано с задержкой кристаллизации этой фазы в присутствии катионов железа. При дальнейшем твердении интенсивность пиков пентаоксигидрохлоридов магния увеличивается почти в 2 раза.

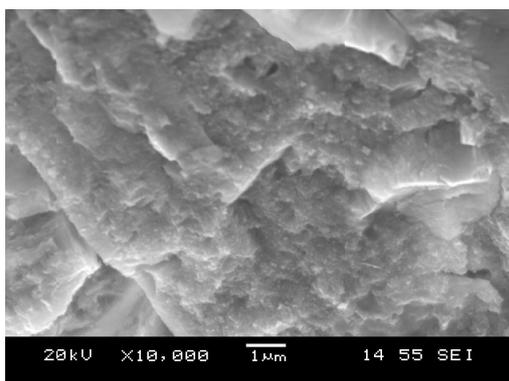
При пониженной плотности затворителя ($1,20 \text{ г/см}^3$) на рентгенограммах проявляются более интенсивные пики гидроксида магния, снижается интенсивность пиков пентаоксигидроксида и более интенсивными становятся отражения триоксигидроксида магния. При повышении плотности затворителя до $1,24 \text{ г/см}^3$ камень в основном

состоит из пентаоксигидроксида магния, незначительного количества гидроксида магния и бишофита, что, очевидно, является причиной наблюдаемых высолов на поверхности камня в марочном возрасте.

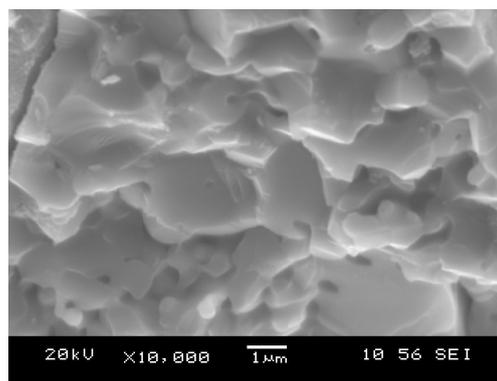
Для подтверждения результатов ДТА и РФА проводили дополнительные исследования структуры полученного камня с помощью электронной микроскопии. Результаты исследований представлены на рис. 7–9.

Бездобавочный камень, полученный при использовании затворителя плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$, в марочном возрасте слабо закристаллизован, включает плотные участки пентаоксигидроксида магния (рис. 7, а). В отдельных областях скола поверхности камня наблюдаются остатки периклаза (рис. 7, б), что может привести впоследствии к появлению трещин в камне.

Введение добавки золя гидроксида железа в состав хлормagneзиального вяжущего в количестве от 0,5 до 1 % способствует кристаллизации оксигидрохлоридов в виде тонких пластин или блоков и соответственно снижению содержания аморфной фазы, а также уплотнению структуры. Это подтверждается фотографиями поверхности сколов камня в возрасте 28 суток, представленных на рис. 8, 9.

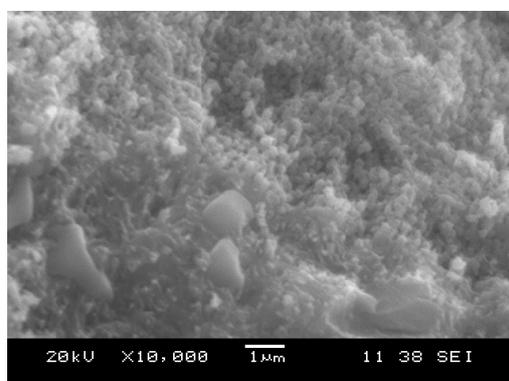


а)

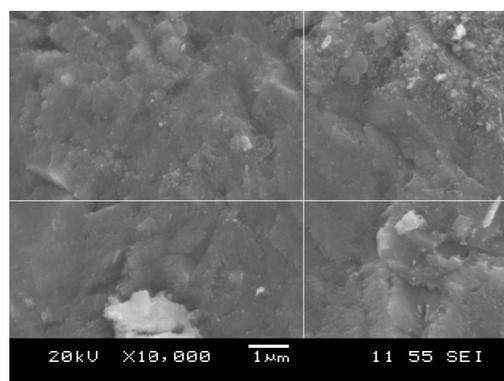


б)

Рис. 7. Снимок скола поверхности бездобавочного хлормagneзиального камня при плотности затворителя $1,22 \text{ г/см}^3$: а – аморфные слабо закристаллизованные массы; б – остатки периклаза



а)



б)

Рис. 8. Поверхность скола камня, модифицированного 0,5 % золя гидроксида железа при плотности затворителя $1,22 \text{ г/см}^3$: а – мельчайшие кристаллы новообразований; б – массивы основных гидратных фаз

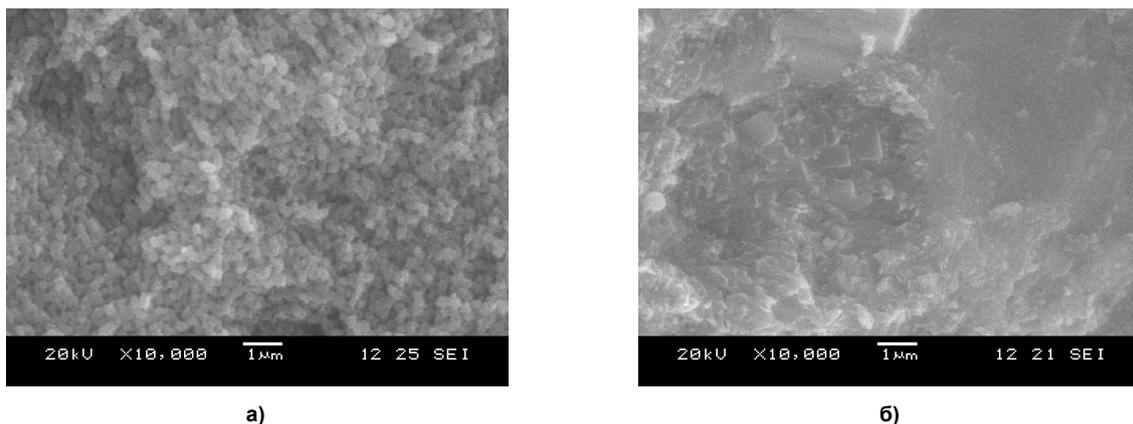


Рис. 9. Поверхность скола камня, модифицированного 1 % золя гидроксида железа при плотности затворителя $1,22 \text{ г/см}^3$: а – мельчайшие кристаллы новообразований; б – массивы основных гидратных фаз

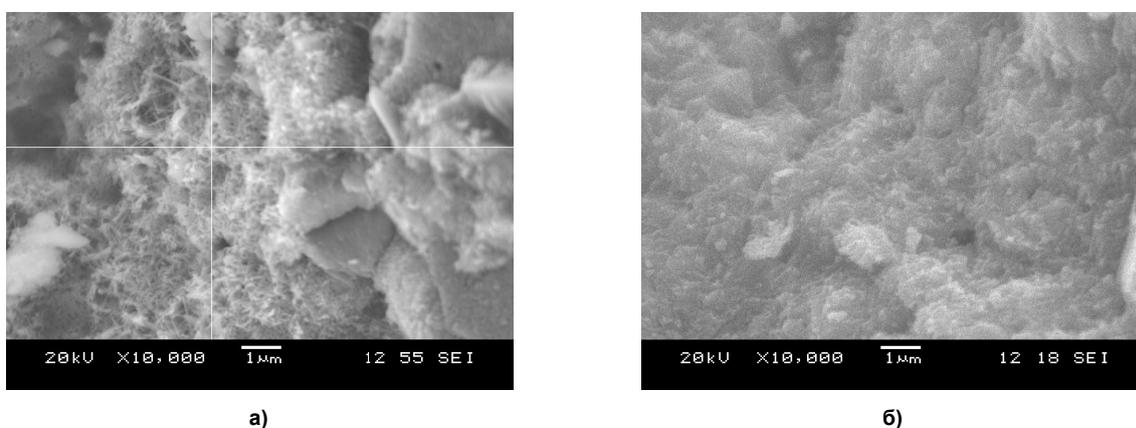


Рис. 10. Поверхность скола камня, модифицированного добавкой 0,5 % золя гидроксида железа при плотности затворителя $1,20 \text{ г/см}^3$: а – мельчайшие кристаллы новообразований; б – массивы основных гидратных фаз

Структура камня в присутствии добавки золя формируется новообразованиями пластинчатого габитуса (рис. 7–9). Крупные кристаллы периклаза под действием зольей распадаются на мельчайшие кристаллики оксида магния (рис. 9, а), которые становятся неустойчивыми в данной среде и начинают взаимодействовать с водой и хлоридами, формируя новообразования (рис. 7–9).

Спектральный анализ химического состава пластинчатых новообразований камня в присутствии золь-добавки (рис. 10) выявил присутствие в пентаоксигидрохлориде и гидроксиде магния некоторое количества железа. Это подтверждает предположение о замещении в структуре пентаоксигидрохлорида и гидроксида магния части катионов магния катионами железа [4].

Сравнение структур бездобавочного камня (см. рис. 6) и модифицированных добавкой золя гидроксида железа в количестве 0,5 и 1 % (рис. 7–9) при плотности затворителя $1,22 \text{ г/см}^3$ подтверждает, что, во-первых, добавка способствует активизации магниального вяжущего и ускорению гидратации пережога, что исключает появление трещин в затвердевшем камне из ПМК-75, и, во-вторых, под действием добавки формируется более плотная структура магниального кам-

ня, состоящая из оксигидрохлоридов магния пластинчатого типа.

При уменьшении плотности затворителя до $1,20 \text{ г/см}^3$ и введении добавки в количестве 0,5 % (см. рис. 10) происходит формирование пористой структуры камня, включающей кроме пентаоксигидрохлоридов гидратные образования игольчатого типа – триоксигидрохлориды.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Модифицирование магниального камня добавкой золя гидроксида железа позволяет повысить прочность с 60 до 80 МПа, коэффициент размягчения с 0,58 до 0,8 и снизить гигроскопичность хлормагниального камня с 8 до 2 %.

2. Оптимальное количество модифицирующей добавки золя гидроксида железа в составе хлормагниального камня составляет 0,5–1,0 % при плотности затворителя $1,22\text{--}1,23 \text{ г/см}^3$.

3. Достижимый эффект от введения добавки золя обусловлен повышением полноты гидратации вяжущего, разрушением крупных кристаллов пережога в начальный период твердения, а также изменением фазового состава новообразований и их габитуса.

4. Высокоактивный золь гидроксида железа, размеры ионов которого соизмеримы с ионами магния, активно встраивается в структуру пентаоксида гидрохлорида и гидроксида магния, изменяя габитус кристаллов, уплотняя структуру камня и изменяя его гигроскопичность.

Литература

1. Рудник, В.А. Атомно-объемный метод в применении к метасоматическому минерало- и породообразованию / В.А. Рудник. – Л.: Недра, 1966. – 118 с.

2. Особенности талькового оруднения на Онтском месторождении / О.А. Каплин, Н.Б. Минкина, В.А. Бобров, Т.А. Быкова // Высокомагнезиальное сырье. – М.: Наука, 1991. – С. 218–233.

3. Горбаненко, В.М. Получение магнезиально-вязящего для строительных целей / В.М. Горбаненко, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов // Композиционные строительные материалы. Теория и практика. – Пенза, 2002. – С. 217–219.

4. Снижение гигроскопичности и повышение стойкости хлормagneзиального камня путем введения трехвалентного железа / В.В. Зимич, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Т.Н. Черных // Строительные материалы. – 2009. – № 5. – С. 58–61.

5. Получение и свойства бетонов с железом (III)-содержащим золев / И.В. Степанова, В.Я. Соловьева, А.В. Касаткина, Д.С. Старчуков // Бетон и железобетон. – 2010. – № 3. – С. 16–18.

6. Сватовская, Л.Б. Особенности получения и свойства композиционных неорганических покрытий на цементной основе / Л.Б. Сватовская, В.Ю. Шунгин, Н.Н. Шунгина. – СПб., 2005. – 150 с.

7. Соловьева, В.Я. Проектирование высокопрочного бетона с улучшенными физико-механическими характеристиками / В.Я. Соловьева, И.В. Степанова, Н.В. Еришков // Бетон и железобетон. – 2007. – № 3. – С. 15–19.

8. Практикум по коллоидной химии : учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Изд-во «Лань», 2005. – 256 с.

Поступила в редакцию 26 августа 2011 г.