УДК 666.941

Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХПІ”,
В.В. ТАРАНЕНКОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ “ХПІ”,
Г.Л. СМАЛЬ, студент, НТУ “ХПІ”,
Є.Д. КУЗЬМЕНКОВ, студент, НТУ “ХПІ”

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ГІДРАТАЦІЇ МАГНЕЗІАЛЬНОГО В’ЯЖУЧОГО НА ОСНОВІ КАУСТИЧНОГО ДОЛОМІТУ

У статті наведені результати досліджень продуктів гідратації магнезіального в’яжучого на основі каустичного доломіту і природного бішофіту за різних умов тверднення. Встановлено, що при повітряному твердненні основними продуктами гідратації є пентаоксигідрохлорид магнію та гідроксид магнію. Виявлено, що при вологому зберіганні оксихлориди магнію руйнуються, що призводе до втрати міцності в’яжучого на основі каустичного доломіту.

В статье представлены результаты исследования продуктов гидратации магнезиального вяжущего на основе каустического доломита и природного бишофита при различных условиях твердения. Установлено, что при воздушном твердении основными продуктами гидратации являются пентаоксигидрохлорид магния и гидроксид магния. Выявлено, что при водном хранении оксихлориды магния разрушаются, что приводит к потере прочности вяжущего на основе каустического доломита.

The results of researches of hydration products of magnesia binder on the base caustic dolomite and natural bischofite under various hardening conditions are given. It is determined that magnesium pentaoxyhydrochloride and magnesium hydroxide are main hydration products under air hardening. It is revealed that under moist curing oxyhydrochlorides are destroyed and this fact leads to strength loss of caustic dolomite based binder.

Доломітові породи – один з найбільш поширених в Україні різновидів мінеральної сировини. Вони можуть застосовуватися для виробництва різних типів магнезіальних в'яжучих речовин і будівельних матеріалів на їх основі.

Основними перевагами магнезіальних в'яжучих речовин є значно менші енергетичні витрати на їх виробництво (порівняно з виробництвом вапна та портландцементу), висока механічна міцність при швидкому її зростанні у початковий період тверднення, підвищені (порівняно з іншими в'яжучими) показники меж міцності при вигині, щільна структура затверділого магнезіального каменю при невисокій середній щільності, низька теплопровідність, висока міцність зчеплення з заповнювачами при виготовленні магнезіальних бетонів і розчинів, а також досить висока корозійна стійкість.

Проте на даний час такі в'яжучі практично не випускаються промисловістю.

Основними причинами, що стримують широке застосування магнезіальних в'яжучих речовин в Україні є відсутність покладів магнезиту, недостатній обсяг виробництва каустичного доломіту, висока вартість і дефіцитність солей магнію, розчини яких застосовуються як замішувачі.

Застосування у виробництві будівельних матеріалів магнезіального в'яжучого, що замішується хлоридом магнію, викликає необхідність знання особливостей його гідратації та тверднення, що зумовлюють необхідні властивості магнезіального каменя та виробів на його основі, а саме, високу міцність, водостійкість, стійкість до розтріскування та інш.

Беручи до уваги усе вищевикладене, метою нашої роботи було дослідження продуктів гідратації магнезіального в'яжучого на основі каустичного доломіту та природного бішофіту при повітряному та вологому твердненні.

Як в'яжуче для отримання магнезіального цементу використо-вувався каустичний доломіт (Єленівське родовище, Донецька обл.) випалений при температурі 700 °С з витримкою при максимальній температурі випалу 2 години.

Як замішувач використовувався розчин природного мінералу бішофіту $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Новоподільське родовище, Чернігівська обл.) щільністю 1,2 г/см^3.

Застосування природного бішофіту замість кристалічного хлориду магнію дозволить суттєво знизити собівартість в'яжучого.

Фізико-механічні властивості отриманого магнезіального цементу наведено в табл.

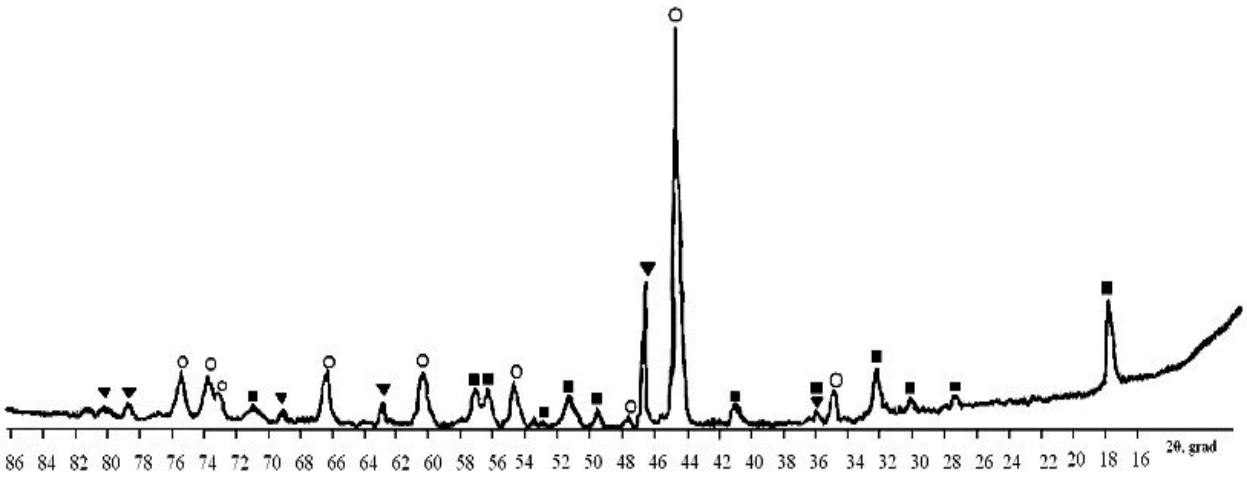
Таблиця

Фізико-механічні властивості магнезіального в'яжучого на основі каустичного доломіту та природного бішофіту

В/Ц	Термін тужавіння, год. – хв.		Міцність на стиск, МПа					
	Початок	Кінець	Повітряне тверднення, доба				Зберігання у воді (28 діб)	
			1	3	7	28	Вологі	висушені
0,42	4-20	5-00	33	71	80	96	–	–

Для вивчення новоутворень, що виникають при твердненні магнезіального цементу, застосовувалися рентгенофазовий та диференційно-термічний методи аналізу.

На рис. 1 наведено результати рентгенофазового дослідження зразка після 28 діб повітряного тверднення.



■ – $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$; ○ – $CaCO_3$; ▼ – $CaMg(CO_3)_2$.

Рис. 1. Рентгенограма каустичного доломіту замішаного бішофітом після 28 діб повітряного тверднення

Встановлено, що основними продуктами гідратації є пентаоксигідрохлорид магнію $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$, якому відповідають наступні дифракційні максимуми ($d \cdot 10^{-10}$м = 2,393; 2,426; 2,64; 2,975; 3,734; 4,148; 7,487).

Саме пентаоксигідрохлорид магнію є головною, і найбільш стабільною складовою магнезіального каменя замішаного хлоридом магнію, що забезпечує його міцність та стійкість до розтріскування [1 – 4].

На рентгенограмі спостерігаються дифракційні максимуми, що відповідають $CaCO_3$ ($d \cdot 10^{-10}$м = 1,872; 1,905; 2,089; 2,277; 3,03; 3,837), який створює центри кристалізації, підвищуючи щільність виробів.

Окрім того, на рентгенограмі фіксується дифракційний максимум що відповідає залишку доломіту ($d \cdot 10^{-10}$м = 2,885)

На термограмі (рис. 2) спостерігаються наступні ендотермічні ефекти:

- при 180 °С та 620 °С – відповідають розкладанню пентаоксигідрохлориду магнію;
- при 420 °С – розкладання $Mg(OH)_2$;
- при 910 °С – декарбонізація $CaCO_3$.

Таким чином, основними продуктами гідратації каустичного доломіту замішаного розчином бішофіту (щільність 1,2 г/см^3) за повітряних умов тверднення є пентаоксигідрохлорид магнію та гідроксид магнію.

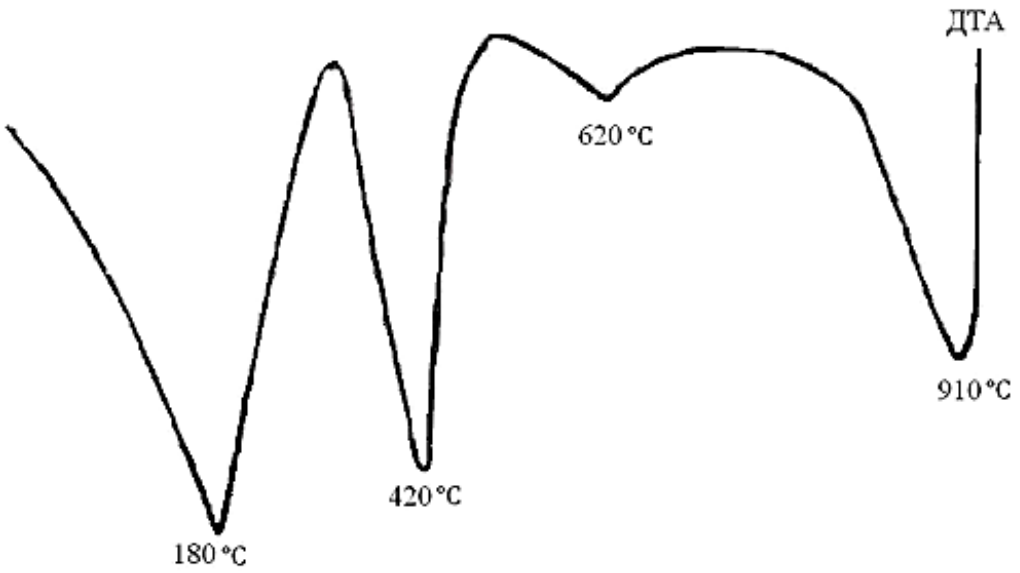
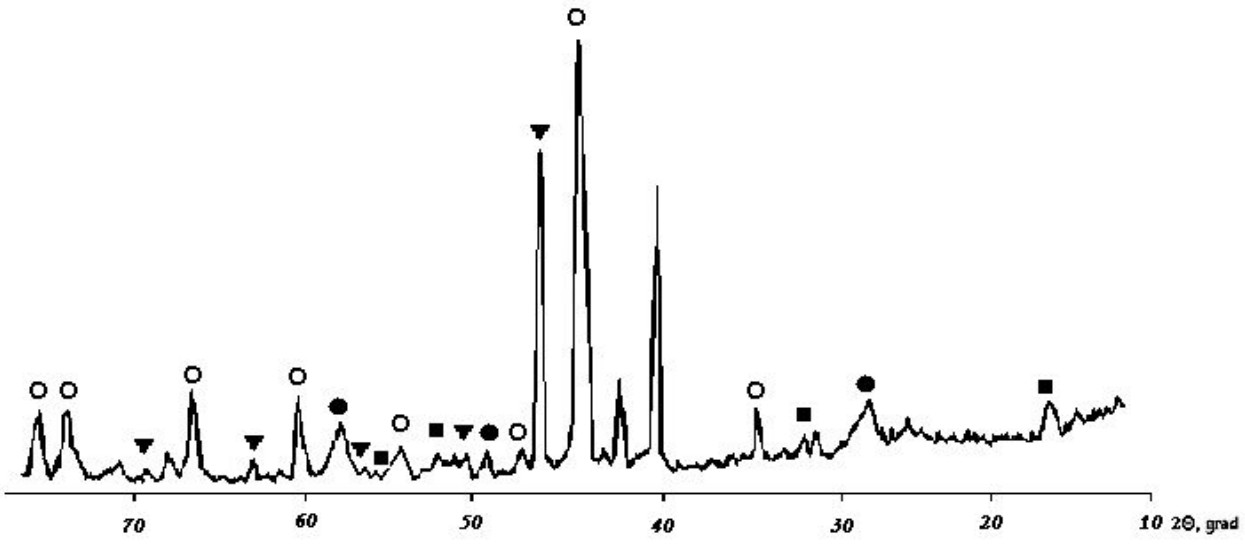


Рис. 2. Термограма каустичного доломіту замішаного, бішофітом після 28 діб повітряного тверднення

На рис. 3 наведено рентгенограму, а на рис. 4 – термограму зразка замішаного бішофітом після 28 діб зберігання у воді.

Виявлено, що на рентгенограмі значно знижуються (а деякі практично зникають) дифракційні максимуми, а на ДТА – зменшуються ендотермічні ефекти, що відповідають оксихлоридам магнію.



■ – $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$; ○ – $CaCO_3$; ▼ – $CaMg(CO_3)_2$.

Рис. 3. Рентгенограма каустичного доломіту замішаного, бішофітом після 28 діб тверднення у воді

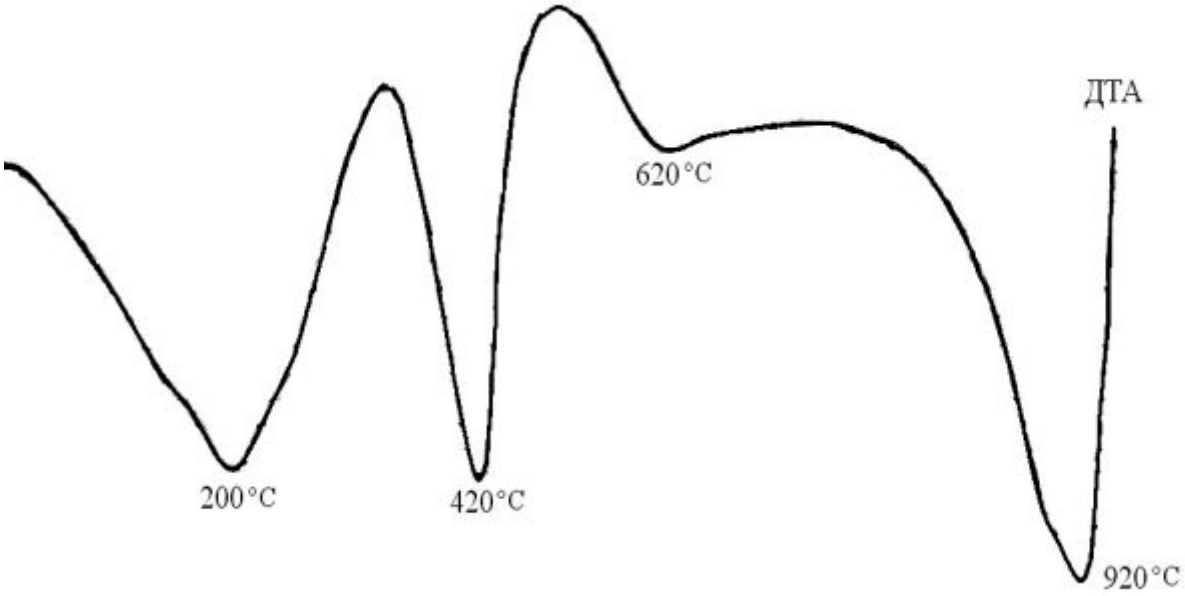


Рис. 4. Термограма каустичного доломіту замішаного, бішофітом після 28 діб тверднення у воді

Таким чином, результати фазового аналізу та показники міцності пояснюють втрату міцності та неводостійкість цементу на основі каустичного доломіту.

Висока міцність магнезіального в'яжучого, що твердне на повітрі, обумовлена утворенням оксихлоридів магнію.

При водному зберіганні ці сполуки руйнуються, структура стає крихкою та малозв'язаною, і цим можна пояснити відсутність водостійкості у магнезіальних в'яжучих.

Отже, виникає необхідність застосування добавок здатних утворювати з продуктами тверднення водонерозчинні сполуки.

Список літератури: **1.** *Крамар Л.Я.* Особенности твердения магнезиального вяжущего / *Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов* // Цемент и его применение. – 2006. – сентябрь-октябрь. – С. 58 – 61. **2.** *Ведь Є.І.* Дослідження продуктів тверднення хлор магнезіального цементу / *Є.І. Ведь, В.К. Бочаров, М.Е. Косоголова* // Вісник ХПІ. Хімія і хімічна технологія неорганічних речовин. – 1973. – Вип. 5. – С. 74 – 76. **3.** *Rogić V.* Magnezij-oksikloridni cement od polukalciniranog dolomita / *V. Rogić, B. Matković* // Cement (SFRJ). – 1972. – Vol. 16, № 3. – P. 119 – 126. **4.** *B. Matković*. Microstructure of magnesium oxychloride cements / *B. Matković, J.F. Young* // Nature. Phys. Sci.. – 1973. – Vol. 246, № 153. – P. 79 – 80.

Поступила в редколлегию 18.05.12