

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ СУЛЬФОМАГНЕЗИАЛЬНОГО КАМНЯ

Важным исследованием является процесс изучения свойства влияния различных затворителей и их плотности на фазовый состав, структуру и свойства разрабатываемого магнезиального материала. Известно небольшое количество затворителей, которыми затворяют магнезиальные материалы: бишофит технический (хлорид магния) и эпсомит (сульфат магния). Проведены большие исследования о влиянии плотности этих затворителей на процесс гидратации, твердения и формирования структуры магнезиального камня, однако часть вопроса остается малоизученным. Причем сульфатный затворитель практически не изучали, т.к. его введение в состав вяжущего приводит к заметному снижению прочности в сравнении с хлоридом магния. Однако данный затворитель помогает существенно снизить гигроскопичность магнезиальных материалов, а при правильном и целенаправленном регулировании свойств формирующего магнезиального камня также позволит контролировать его водопоглощение и в некоторой степени прочность. В ходе проведения научных исследований изучали такие свойства, как гигроскопичность, водопоглощение, водостойкость по коэффициенту размягчения и прочность при сжатии образцов в марочном возрасте (28 суток). Плотность затворителя сульфата магния контролировали с помощью ареометра и варьировали ее через каждые 0,02 в интервале от 1,14 до 1,22 г/см<sup>3</sup>. В качестве вяжущего вещества использовали порошок каустический магнезитовый, являющийся побочным продуктом промышленного производства. После изучения физико-механических и физических свойств магнезиального камня также провели исследования фазового состава с помощью рентгенофазового анализа и структуру с помощью электронного растрового микроскопа. Анализируя полученные в ходе исследований данные пришли к выводу о том, что оптимальной плотностью затворителя является 1,88...1,22 г/см<sup>3</sup>, при этом его структура формируется преимущественно из гидроксида магния и гидрооксисульфата пластинчатого строения. Кроме того, при этой плотности можно также регулировать физические свойства сульфомагнезиального камня.

**Ключевые слова:** сульфомагнезиальный камень, затворитель, фазовый состав и структура.

Zimich V.V.

## RESEARCH OF THE PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF SULFOMAGNESIUM STONE

An important research is the process of studying the properties of the influence of various sealers and their density on the phase composition, structure and properties of the developed magnesia material. A small number of sealers are known, with which magnesian materials are closed: technical bischofite (magnesium chloride) and epsomite (magnesium sulfate). Large studies have been carried out on the effect of the density of these sealers on the process of hydration, hardening and the formation of the structure of magnesia stone, however, part of the issue remains poorly understood. Moreover, the sulfate consolidator was practically not studied, because its introduction into the composition of the binder leads to a noticeable decrease in strength in comparison with magnesium chloride. However, this consolidator helps to significantly reduce the

*hygroscopicity of magnesia materials, and with proper and purposeful regulation of the properties of the forming magnesia stone, it will also allow controlling its water absorption and, to some extent, strength. In the course of scientific research, such properties as hygroscopicity, water absorption, water resistance in terms of softening coefficient and compressive strength of samples at grade age (28 days) were studied. The density of the magnesium sulfate solvent was controlled using a hydrometer and varied every 0.02 in the range from 1.14 to 1.22 g/cm<sup>3</sup>. Caustic magnesite powder, which is a by-product of industrial production, was used as a binder. After studying the physico-mechanical and physical properties of the magnesian stone, we also studied the phase composition using X-ray phase analysis and the structure using an electron scanning microscope. Analyzing the data obtained during the research, we came to the conclusion that the optimal density of the sealer is 1.88 ... 1.22 g / cm<sup>3</sup>, while its structure is formed mainly from magnesium hydroxide and hydroxysulfate of a lamellar structure. In addition, at this density, the physical properties of the sulfomagnesian stone can also be controlled.*

**Keywords:** *sulfomagnesian stone, sealer, absorbent composition and structure.*

В настоящее время рынок строительных материалов составляют в основном бетонные и железобетонные изделия, требующие большого расхода цемента, дефицит которого в строительстве постоянно возрастает. Для снижения дефицита цемента, удешевления строительных изделий и снижения затрат на производство теплоизоляционных материалов можно заменить цемент более дешёвым, в то же время не уступающим по своим качественным характеристикам, магнезиальным вяжущим.

Магнезиальные материалы изготавливают путём затворения магнезиального вяжущего водным раствором хлорида магния (бишофитом техническим) или сульфата магния (эпсомитом). Особое значение при формировании необходимой структуры магнезиального камня и свойств получаемых изделий приобретает выбор того или иного вида затворителя.

Исследования [1] показали, что сульфомагнезиальный камень имеет меньшую гигроскопичность по сравнению с хлормагнезиальным камнем. Гигроскопичность изделий на основе хлормагнезиального вяжущего составляет 7%, в то время как гигроскопичность сульфомагнезиального камня не превышает 2,5% [3]. Поэтому хлормагнезиальное вяжущее не может быть использовано при производстве теплоизоляционных, стеновых и отделочных изделий.

Учитывая это, в Западной Европе (Австрия, Германия) выпускают теплоизоляционные плиты «Гераклит» на сульфомагнезиальном вяжущем. А такие изделия имеют в два раза меньшую прочность в сравнении с хлормагнезиальными. Причины пониженной прочности сульфомагнезиальных материалов до настоящего времени не выявлены.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния сульфатного затворителя различной плотности на фазовый состав, структуру и свойства магнезиального камня.

Для этого:

- определялась рабочая плотность сульфатного затворителя, при которой материал будет иметь наилучшие показатели свойств;
- изучалось влияние фазового состава и структуры камня на прочность, водостойкость и гигроскопичность материала.

Для проведения эксперимента в качестве магнезиального вяжущего вещества использовали Саткинский порошок магнезитовый каустический ПМК-75, соответствующий ГОСТ 1216-87. Затворителем служил водный раствор сульфата магния MgO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, соответствующий ГОСТ 4523-77, с плотностями 1,14; 1,16; 1,18; 1,20 и 1,22 г/см<sup>3</sup>. Для проведения исследования были изготовлены образцы-балочки 4×4×16 см из теста нормальной густоты, которые твердели в нормальных условиях при температуре 20...25°С. Результаты, полученные при исследовании образцов, сведены в табл. 1.

Из полученных данных следует, что свойства магнезиального камня существенно зависят от плотности раствора MgSO<sub>4</sub>. Вероятно, изменения физико-механических характеристик получаемого сульфомагнезиального камня, связаны с разным фазовым составом продуктов гидратации.

Для уточнения этого предположения были проведены рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия полученных образцов магнезиального камня (рисунки 1а, 1б).

Из данных рентгенофазового анализа следует, что основными фазами, составляющими камень, независимо от плотности используемого затворителя, являются:

Таблица 1

**Свойства магнезиального камня в зависимости от плотности затворителя**

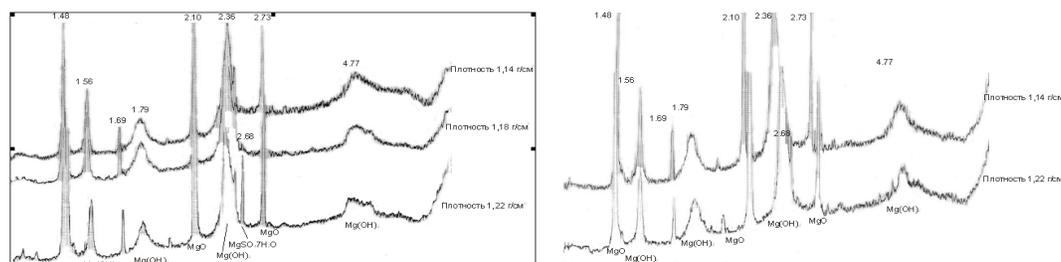
Плотность водного Раствора сульфата магния	Условия хранения образцов	Гигроскопичность, % по массе	Водопоглощение, % по массе	Коэффициент размягчения	Прочность при сжатии в 28 сутки, МПа
$\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$	Воздушные	3,4	6,7	0,4	17,5
$\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$		3,0	5,6	0,4	20,8
$\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$		1,27	4,8	0,55	24,4
$\rho = 1,20 \text{ г/см}^3$		1,08	2,9	0,65	28,4
$\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$		1,06	2,4	0,67	32,7

–  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – гидроксид магния с  $d/n=4,77; 2,365; 1,974; 1,573; 1,373 \text{ \AA}$ ;  
 –  $3\text{MgO}\cdot 2\text{MgSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  – гидроокисульфат магния с  $d/n = 5.06 \text{ \AA}$ ;  
 –  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – сернокислый магний – затворитель с  $d/n = 5,35; 4,21; 2,68 \text{ \AA}$ ;  
 –  $\text{MgO}$  – оксид магния с  $d/n = 2.431; 2,108; 1,485 \text{ \AA}$ .

Размытые пики отражений гидраксида магния (рис. 1а) в области с  $d/n = 4,77; 1,974 \text{ \AA}$  говорят о его слабой закристаллизованности до 28 суток твердения. К 90 суткам твердения (рис. 1б) закристаллизованность магнезиального камня несколько повышается. По отра-

жению  $d/n=2,365 \text{ \AA}$  с  $hkl (1-0-1)$  можно судить о том, что кристаллизация гидроксида магния происходит в одной плоскости и он присутствует в камне в виде пластин. Сформированный такими кристаллами - пластинами сульфомагнезиальный камень имеет максимальные значения водопоглощения, гигроскопичности и низкую прочность (табл. 1).

Камень, полученный затворением магнезиального вяжущего водными растворами сульфата магния высоких плотностей 1,18...1,22г/см<sup>3</sup>, имеет более закристаллизованную структуру, состоящую из гидроокисульфатов и некоторого количества гидроксида магния.



а) в возрасте 28 суток

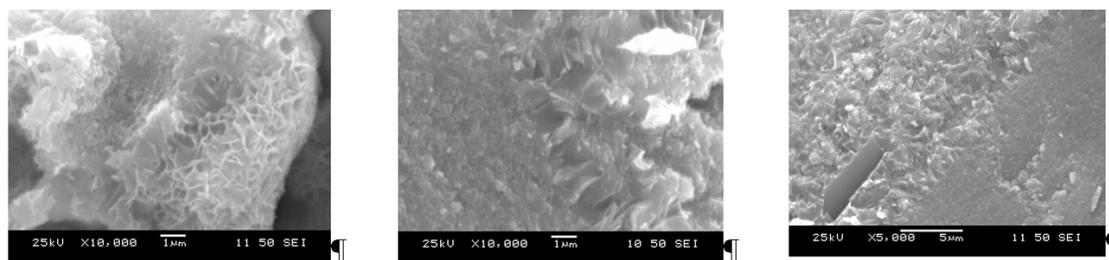
б) в возрасте 90 суток

Рис. 1. Рентгенограмма магнезиального камня, полученного затворением  $\text{MgSO}_4$   $\rho=1,14; 1,18; 1,20 \text{ г/см}^3$

Исследования сульфомагнезиального камня с помощью электронной микроскопии (рис. 2а, 2б, 2в) показали, что сульфомагнезиальный камень, затворённый водным раствором  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  плотностью 1,14 г/см<sup>3</sup> в возрасте 28 суток имеет структуру, состоящую из сростков тончайших пластинок гидроксида магния, напоминающих соты, среди которых сохранились кристаллы пе-

риклаза. Это говорит о том, что низкая водостойкость и прочность, а также повышенная гигроскопичность сульфомагнезиального камня, составляющая 3,4%, связана с высокой пористостью исследуемой структуры и преобладанием в ней слабозакристаллизованного гидроксида магния.

При повышенных плотностях затворителя 1,18...1,22 г/см<sup>3</sup> структура магнезиального



а)  $\rho=1,14 \text{ г/см}^3$

б)  $\rho=1,18 \text{ г/см}^3$

в)  $\rho=1,20 \text{ г/см}^3$

Рис. 2. Поверхность скола магнезиального камня, затворённого  $\text{MgSO}_4$  в возрасте 28 суток

камня представлена в основном плотными сростками гидроокисульфата магния. На поверхностях сколов образцов отмечено пониженное содержание гидроксида магния, что приводит к образованию камня с более плотной и прочной структурой.

Выводы:

– Фазовый состав, структура и свойства формирующегося сульфомагнезиального камня зависят от плотности используемого затворителя.

– Структура камня, полученного затворением магнезиального вяжущего водным раствором сульфата магния плотностью менее

1,18г/см<sup>3</sup>, формируется в основном гидроксидом магния пластинчатого строения, что влечёт за собой повышение водопоглощения и снижение прочности.

– Сульфомагнезиальный камень, затворённый водным раствором эпсомита плотности 1,22г/см<sup>3</sup>, состоит из различных видов гидроокисульфата магния, способствующих повышению прочности и снижению гигроскопичности.

– Для улучшения свойств магнезиального камня необходимо использовать сульфатный затворитель с плотностью выше 1,18г/см<sup>3</sup>.

## Литература

1. Адомавичутте О. Б., Яницкий И. В., Вектарис Б. И. // Журнал прикладной химии. - №64, 1968.: О твердении магнезиального цемента. – с 2551...2554
2. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Уч. пособие. – М.: Высш. школа, 1981.- 335 с.
3. Элинз М. П. Цемент Сореля и соли // Строительные материалы. - №1, 1937.

## References

1. Adomavichutte O. B., YAnickij I. V., Vektaris B. I. // Zhurnal prikladnoj himii [Journal of Applied Chemistry]. - №64, 1968.: O tverdenii magnezial'nogo cementa. – s 2551...2554
2. Gorshkov V. S., Timashev V. V., Savelev V. G. Metody fiziko-himicheskogo analiza vyazhushchih veshchestv [Methods of physical and chemical analysis of binders]: Uch. posobie. – M.: Vyssh. shkola, 1981.- 335 s.
3. Elinz M. P. Cement Sorelya i soli [Sorel cement and salts ] // Stroitel'nye materialy. - №1, 1937.

**Зимич В. В.,**

к. т. н., доцент, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск. E-mail: stroyingener@yandex.ru

**Zimich V. V.,**

PhD in construction, docent, South Ural State University, c. Chelyabinsk. E-mail: stroy-ingener@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022