УДК 691.327

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ЦЕМЕНТА С РАСТВОРАМИ ХЛОРИСТОГО МАГНИЯ ПОВЫШЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

ДЕРЕВЯНКО В. Н.[1], *д. т. н., проф.,*
МАКСИМЕНКО А. А.[2], *к. т. н.,*
БЕГУН А. И.[3], *к. т. н., доц.,*
ГРИШКО А. Н.[4*], *к. т. н., ст. преп.*

[1] Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38(0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155
[2] Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций (НИ группа), Приднепровский научно-образовательный институт инновационных технологий в строительстве ГВУЗ ПГАСА, ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, e-mail: maksimebel@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-5002-6266
[3] Кафедра эксплуатации гидромелиоративных систем и технологии строительства, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Ворошилова, 25, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38(0562) 713-51-37
[4*] Кафедра эксплуатации гидромелиоративных систем и технологии строительства, Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет, ул. Ворошилова, 25, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38(0562) 713-51-37, e-mail: gryshko_anna@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

Аннотация. Постановка проблемы. При активации MgO солями электролитов в результате образования неводостойких гидросиликатов магния получают прочный цементный камень, имеющий низкую водостойкость. И. П. Выродов считает [9; 5], что твердение магнезиального цемента при затворении достаточно концентрированными (С > 20 %) растворами $MgCl_2$ обусловлено кристаллизацией оксигидрохлоридов состава: $3MgO·MgCl_2·11H_2O$, $5MgO·MgCl_2·13H_2O$ и $7MgO·MgCl_2·15H_2O$. В области более низких концентраций раствора $MgCl_2$ образуется промежуточное соединение Mg[(OH)nCl2-n], имеющее изоморфную структуру $Mg(OH)_2$. При очень малой концентрации Cl^- практически образуется только $Mg(OH)_2$. ***Цель роботы.*** Исследование формирования водостойких гидросиликатов магния для создания быстротвердеющей и прочной структуры магнезиального камня. ***Вывод.*** Выявлена зависимость формирования структуры магнезиального камня от соотношения ($MgO/MgCl_2$) магнезиального цемента (MgO) и раствора хлористого магния ($MgCl_2$) различной плотности для образования оптимального содержания оксигидрохлоридов $3MgO·MgCl_2·11H_2O$, $5MgO·MgCl_2·13H_2O$ и гидрата окиси магния ($Mg(OH)_2$). При введении в систему $MgO·–·H_2O$ кремниевой кислоты или тонкомолотых зерен кварца с размерами менее 20 – 30 мкм требуется более одного месяца для начала формирования гидросиликатов магния, которых образуется от 2 до 5 % от общего количества новообразований. Подтверждается мнение специалистов, что гидросиликаты магния не обладают вяжущими свойствами, в отличие от гидросиликатов кальция, а главную роль при твердении системы играет перекристаллизация геля $Mg(OH)_2$, который создает приемлемую прочность камня (*Rсж* ≈ 30МПа) через несколько лет. Установлено, что при затворении цемента MgO растворами низкой концентрации менее 1,5 мол/л (13 % или 1,1 г/см^3) конечным продуктом в структуре камня является $Mg(OH)_2$. При повышении концентрации затворителя (раствор $MgCl_2$) в структуре образуются по очереди $3MgO·MgCl_2·11H_2O$ и $5MgO·MgCl_2·13H_2O$. Увеличение концентрации затворителя более 2,5 мол/л (C = 21 % или 1,18 г/см^3) приводит к образованию системы $MgO·–·MgCl_2·–·H_2O$, которая состоит из трех фаз пентооксигидрохлорида ($5MgO·MgCl_2·13H_2O$) триоксигидрохлорида ($3MgO·MgCl_2·11H_2O$), остатков не прореагировавшего $Mg(OH)_2$. В результате испытаний было установлено, что образцы, изготовленные из смеси цемента и бишофита с ρ = 1,28 г/см^3, обладают наиболее высокой прочностью.

Ключевые слова*:* *магнезиальный цемент, хлористый магний, затворитель, время твердения, кристаллизация, жидкая фаза, твердая фаза, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ*

ВИВЧЕННЯ ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ МАГНЕЗІАЛЬНОГО ЦЕМЕНТУ З РОЗЧИНАМИ ХЛОРИСТОГО МАГНІЮ ПІДВИЩЕНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ

ДЕРЕВ’ЯНКО В. М.[1], *д. т. н., проф.,*
МАКСИМЕНКО А. А.[2], *к. т. н.,*
БЄГУН А. І.[3], *к. т. н., доц.,*
ГРИШКО Г. М.[4*], *к. т. н., ст. викл.*

[1] Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38(0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155

[2] Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, (НД) Придніпровський науково-освітній інститут інноваційних технологій в будівництві ДВНЗ ПДАБА, вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, e-mail: maksimebel@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-5002-6266
[3] Кафедра експлуатації гідромеліоративних систем і технології будівництва, Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет, вул. Ворошилова, 25, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (0562) 713-51-37
[4*]Кафедра експлуатації гідромеліоративних систем і технології будівництва, Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет, вул. Ворошилова, 25, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko_anna@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

Анотація. Постановка проблеми. У процесі активації MgO солями електролітів у результаті утворення неводостійких гідросилікатів магнію отримують міцний цементний камінь, який має низьку водостійкість. І. П. Виродов вважає [9; 5], що твердіння магнезіального цементу при затворенні достатньо концентрованими (С > 20 %) розчинами $MgCl_2$ зумовлене кристалізацією оксигідрохлоридів складу: $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$, $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$ і $7MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}15H_2O$. В області більш низьких концентрацій розчин $MgCl_2$ утворює проміжну сполуку Mg[(OH)nCl2-n], яка має ізоморфну структуру $Mg(OH)_2$. За дуже низької концентрації Cl^- практично утворюється тільки $Mg(OH)_2$. ***Мета роботи.*** Дослідження формування водостійких гідросилікатів магнію для створення швидкотверднучої і міцної структури магнезіального каменю. ***Висновок.*** Виявлено залежність формування структури магнезіального каменю від співвідношення ($MgO/MgCl_2$) магнезіального цементу (MgO) та розчину хлористого магнію ($MgCl_2$) різної щільності для утворення оптимального вмісту оксигідрохлоридів $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$, $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$ і гідрату оксиду магнію ($Mg(OH)_2$). У разі введення в систему MgO·–·H_2O кремнієвої кислоти чи тонкомелених зерен кварцу з розмірами менше 20 – 30 мкм знадобиться більше одного місяця для початку утворення гідросилікатів магнію, яких міститься від 2 до 5 % від загальної кількості новоутворень. Підтверджується думка спеціалістів, що гідросилікати магнію не мають в'яжучих властивостей, на відміну від гідросилікатів кальцію, а головну роль у твердінні системи відіграє перекристалізація гелю $Mg(OH)_2$, який створює прийнятну міцність каменю (*Rсж* ≈ 30МПа) через декілька років. Установлено, що у випадку затворення цементу MgO розчинами низької концентрації менше 1,5 мол/л (13 % чи 1,1 г/см^3) кінцевим продуктом у структурі каменю є $Mg(OH)_2$. У разі підвищення концентрації затворювача (розчин $MgCl_2$) у структурі утворюються по черзі $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$ і $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$. Підвищення концентрації затворювача більше 2,5 мол/л (C = 21 % чи 1,18 г/см^3) зумовлює до утворення системи MgO·–·$MgCl_2$·–·H_2O, яка складається з трьох фаз: пентооксигідрохлориду ($5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$), триоксигідрохлориду ($3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$), залишків не прореагованого $Mg(OH)_2$. В результаті випробувань установлено, що зразки, виготовлені із цементу і бішофіту з ρ = 1,28 г/см^3, мають найвищу міцність.

Ключові слова*:* *магнезіальний цемент, хлористий магній, затворювач, час твердіння, кристалізація, рідка фаза, тверда фаза, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз*

STUDY OF CHEMICAL INTERACTION OF MAGNESIA CEMENT WITH HIGH CONCENTRATION MAGNESIUM CHLORIDE SOLUTIONS

DEREVIANKO V. N.[1], *Dr. Sc. (Tech.), Prof.,*
MAKSIMENKO A. A.[2], *Cand. Sc. (Tech.).,*
BEGUN A. I.[3], *Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.,*
GRYSHKO H. M.[4*], *Cand. Sc. (Tech.), Senior Lecturer.*
[1.]Department of Technology of Construction Materials, Products and Designs, State Institution of Higher Education «Prydniprovska State Academy of Civil Engineering and Architecture», 24-a Chernyshevsky St., 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, Tel. +38 (0562) 47-16-22, e-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-4131-0155
[2.]Department of Technology of building materials, products and designs (SR group) Pridneprovsk scientific-education Institute of innovations technologies in construction SHEI PSAGA, 24-a Chernyshevsky St., 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, e-mail: maksimebel@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-5002-6266
[3.]Department of Operation of Hydromelioration Systems and Construction Technology, Dnipropetrovsk State Agrarian-Economic University, 25 Voroshylov St., 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, Tel. +38 (0562) 713-51-37
[4*]Department of Operation of Hydromelioration Systems and Construction Technology, Dnipropetrovsk State Agrarian-Economic University, 25 Voroshylov St., 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, Tel. +38 (0562) 713-51-37, e-mail: gryshko_anna@mail.ru, ORCID ID: 0000-0001-7046-1177

Summary. Problem statement. In activating MgO by electrolyte salts, as a result of formation of non water-resist magnesium silicate hydrate are obtained the durable cement stone having the low water-resist. I. P. Vyrodov considers [9; 5], that magnesia cement curing in mixing with sufficiently concentrated (C > 20 %) solutions $MgCl_2$ is caused with the crystallization of oxyhydrochloride composition: $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$, $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$ and $7MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}15H_2O$. In the lower concentration parts of $MgCl_2$ solution is formed a transitional compound of Mg[(OH)nCl_2-n] with isomorphous $Mg(OH)_2$ structure. At very low Cl concentration only $Mg(OH)_2$ is practically formed. ***Purpose.*** The Formation of water-resist magnesium silicate hydrates for obtaining of fast curing and solid structure of the magnesia stone. ***Conclusion.*** The dependence of the formation of the magnesia stone from the ratio

($MgO/MgCl_2$) of the magnesia cement (MgO) and the magnesium chloride solution ($MgCl_2$) of different density has been identified in order to obtain the best content for oxyhydrochloride $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$, $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ and magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$). In putting into the system $MgO \cdot - \cdot H_2O$ of the silicic acid or fine ground quartz grains with size of less than 20 – 30 microns, over 1 month for the magnesium silicate hydrates formation is needed, where from 2 to 5 % of the total number of newgrowths are created. The study is proved by the expert opinion, that magnesium silicate hydrates do not have binding properties, unlike calcium silicate hydrates, and the main role in the system curing is played with the $Mg(OH)_2$ gel recrystallization, which provides the acceptable stone strength ($R \approx$ 30MPa) in a few years. It has been also established, that in mixing of cement with low concentration MgO solutions of less than 1,5 mol/l (or 13% 1,1g/sm^3), the final product in the stone structure is $Mg(OH)_2$. With increasing the sealer ($MgCl_2$ solution) there is formed by turn in structure $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ and $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$. The increase of the sealer concentration to more than 2,5 mol/l (C = 21 % or 1,18 g/sm^3) leads to the formation of system $MgO \cdot - \cdot MgCl_2 \cdot - \cdot H_2O$ consisting of a three phase of pentoxyhydrochloride ($5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$), trioxyhydrochloride ($3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$), and remains of non-reacted $Mg(OH)_2$. It has shown in the result of testing that the samples produced from the mixture of cement and bishofit with ρ = 1,28 g/sm^3 have the bigges strength.

Key words*: magnesia cement, magnesium chloride, sealer, curing time, crystallization, liquid phase, solid phase, x-ray phase analysis, differential and thermal analysis*

Введение. Физико-химические превращения лежат в основе процессов твердения магнезиального цемента. Как и при твердении других вяжущих, эти процессы приводят к возникновению новообразований, кристаллизация которых при определенных условиях и приводит к созданию структур твердения [1 – 7; 9].

Анализ публикаций. Исследование равновесий в системе $MgO \cdot - \cdot MgCl_2 \cdot - \cdot H_2O$ (t = 20 – 50 °C) дало возможность выяснить состав равновесных твердых фаз [3]. В равновесии со слабыми растворами $MgCl_2$ находится $Mg(OH)_2$. При концентрации $MgCl_2$ выше некоторого значения стабильным соединением является $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$, а при концентрации $MgCl_2$, соответствующей его насыщенному раствору, – $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$, и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Концентрация раствора, соответствующая инвариантной точке сосуществования $Mg(OH)_2$ и $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ лежит в пределах 5 – 15 % $MgCl_2$, а наиболее достоверной концентрацией следует считать 11 – 13 % (т. е. 1,25 – 1,5 моль $MgCl_2$ / л). При использовании затворителя с низкой плотностью – ρ = 1,16 г/см^3 (С ~20 %) для вяжущих с различной активностью, но в разной степени, наблюдается интенсивный процесс гидратации MgO [2]. Наибольшее количество $Mg(OH)_2$, до 48 % образуется при гидратации слабообожженного магнезита, имеющего структуру исходного MgO, близкую к аморфной. В этом случае магнезиальный камень формируется в основном из двух фаз: $Mg(OH)_2$ и $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$. При этом реакция образования гидрооксида магния протекает интенсивнее, чем формирование 5-оксигидрохлорида магния, хотя в начальный период твердения первой кристаллической фазой, формирующей камень, является 5-оксигидрохлорид магния. Триоксигидрохлорид магния в магнезиальном камне, полученном на высокоактивном цементе ($t_{обжига}$ = 800 °C, размер кристаллов 30 нм), затворенном $MgCl_2$ с ρ = 1,16 г/см^3, в период до 28 суток отсутствует.

В вяжущем, обожженном при более высокой температуре (~ 1 100 °C) и затворенном раствором $MgCl_2$ с ρ = 1,16 г/см^3, закономерности гидратационных процессов сохраняются. Однако в начальный период в структуре формирующегося камня отмечено дополнительное присутствие некоторого количества 3-оксигидрохлорида, который при увеличении содержания $Mg(OH)_2$, то есть щелочной среды формирующегося камня, вероятно, становится нестабильным и уже после семи суток твердения не обнаруживается ни на рентгенограммах, ни на дериватограммах. Из этого следует, что в высокощелочной среде 3-оксигидрохлорид нестабилен и может существовать как стабильная фаза только в кислой среде, создаваемой высококонцентрированными растворами $MgCl_2$.

Вопрос о составе продуктов твердения магнезиального цемента до настоящего времени остается в некоторой степени дискуссионным [1]. Исследование фазового состава продуктов при различных температурах (0 – 175 °С) показало [7], что в температурной области 0 – 100 °С существуют 5- и 3-окисные формы оксигидрохлорида. Пентаоксигидрохлорид существует только в интервале температур 0 – 25 °С, а сдвиг границы существования 3-оксигидрохлорида происходит с повышением температуры в область более высоких концентраций $MgCl_2$.

Вальтер-Леви и де-Вольф отмечают кристаллизацию метастабильного $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$, переходящего в стабильный оксигидрохлорид $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$ [1]. В работе [7] 5-окисному оксигидрохлориду отводится область стабильного существования по концентрации раствора $MgCl_2$; авторы считают, что в качестве равновесных продуктов твердения магнезиального цемента могут быть смеси $Mg(OH)_2$-n $5Mg(OH)_2{\cdot}MgCl_2{\cdot}8H_2O$, $Mg(OH)_2{\cdot}MgCl_2{\cdot}8H_2O$. И. П. Выродов считает [5; 9], что твердение магнезиального цемента при затворении достаточно концентрированными (С > 20 %) растворами $MgCl_2$ обусловлено кристаллизацией оксигидрохлоридов состава: $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$, $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$ и $7MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}15H_2O$. В области более низких концентраций раствора $MgCl_2$ образуется промежуточное соединение $Mg[(OH)_nCl_{2-n}]$, имеющее изоморфную структуру $Mg(OH)_2$. При очень малой концентрации Cl^- практически образуется только $Mg(OH)_2$.

Анализ многочисленных исследований показывает, что хотя в системе $MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}H_2O$ состав равновесных продуктов установлен достаточно полно, до сих пор остаются неясными общие закономерности кристаллизации нестабильных соединений и условия их перехода в конечный стабильный продукт; не установлен также окончательно характер новообразований, возникающих в процессе твердения магнезиального цемента, т. е. при взаимодействии MgO с растворами $MgCl_2$ в условиях концентрированных суспензий. Но в целом задача представляется разрешенной, так как в результате вышеперечисленных работ имеется четкая идентификация с помощью ДТА и рентгенофазового анализа минералов магнезиального камня, представленная на рисунках 1 и 2.

Результаты исследований. Для исследования кинетики кристаллизации новообразований был использован химически чистый $MgCl2{\cdot}6H2O$ с концентрацией 2,5 моль/л (С = 21 %; и ρ ~ 1,18 г/см^3), 3,8 моль/л (С ~ 29 %; ρ ~ 1,26 г/см^3), 4,3 моль/л (С ~ 32 %; ρ ~ 1,28 г/см^3), 4,5 моль/л *(С* ~ 32,45 %, ρ ~ 1,3 г/см^3), которым затворяли, обожженный при *t* = 970 °С магнезит (так как магнезит, обожженный при *t* = 800 °С и 1 150 °С, при твердении образует трещиноватую структуру магнезиального камня.

Изготовление растворов хлористого магния различной концентрации, титрование, установление pH растворов выполняли на кафедре аналитической химии ДГУ. Качественный и количественный рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы продуктов твердения производили в специализированных лабораториях УГХТУ.

Концентрация раствора $MgCl_2$ и MgO влияют на гидратацию MgO и совместное образование в структуре магнезиального камня $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$ и $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$ и придание камню высоких прочностных характеристик. Если содержание в суспензии MgO составляет 1 г, а концентрация раствора $MgCl_2$ < 1,5 мол/л (С < 13 % или ρ < 1,1 г/см^3), то конечным продуктом твердения является $Mg(OH)_2$ [2]. При повышении концентрации раствора $MgCl_2$ < 1,5 моль/л; например, до C_{MgCl2} = 1,6461 моль/л (156,772 г/л или 14 %, либо ρ = 1,1198 г/см^3), то конечным продуктом кристаллизации становится $3MgO\ MgCl_2\ H_2O$. Если содержание MgO менее 3 г в 2,5 моль/л $MgCl_2$ (С ~ 21 %, либо ρ = 1,18 г/см^3), образуется только $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$. При содержании MgO в коротком промежутке от 4,0 г до 4,8 г и от 4,8 г до 5,4 г кристаллизуются оба оксигидрохлорида магния. Отметим это явление для дальнейших исследований.

С увеличением концентрации MgO выше 5,9 до 6,6 г/л образуется только $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$ (табл. 1), термограмма которого (рис. 1 *в*) характеризуется, прежде всего, в отличие от 3-гидрооксигидрохлорида, наличием эндотермического эффекта (рис. 1 *г*) при температуре 400 °С и менее глубокие при t = 170 – 180 °С.

При температуре, равной 360 – 370 °С и менее термограмма характеризуется глубокими эндоэффектами, чем у 3-окисного, имеющими другую форму при 130 – 140, 165 – 170, 205 – 220, 360 – 370, 410 – 420 и 480 – 500 °С (небольшой эффект ~ при 570 °С), $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}nH_2O$, полученный в пастах и высушенный при 60 °С, характеризуется кривой, приведенной на рисунке 1 *ж* (эндоэффекты при 160 – 170; 220 – 204; 350 – 370; 410 – 420 и 480 – 500 °С). Рентгенограмма (рис. 2 *д*) характеризует $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$ как индивидуальное соединение, не являющееся смесью 3-оксигидрохлорида и $Mg(OH)_2$.

Кроме того, у $5MgOMgCl_2{\cdot}13H_2O$ на рентгенограмме основным межплоскостным расстоянием, подтверждающим его существование в твердой фазе d = 7,7 А (0,77 нм), в отличие от $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$, где d = 8,3 Å (0,83 нм). Нами установлено, что с повышением концентрации до 4,5 моль/л раствора $MgCl_2$ и с концентрацией MgO в суспензии от 3 до 22 г происходят процессы кристаллизации, представленные в таблице 2. Если C_{MgO} = 3 г/л (C_{MgCl2} = 4,5 моль/л), то при pH = 5,95 – 6,05 в возрасте от 1 с до 30 суток образуется $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$. При увеличении C_{MgO} до 6 г при концентрации раствора $MgCl_2$ до 4,5 моль/л формируется $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}nH_2O$, а при C_{MgO} от 8,4 до 15 г с сохранением C_{MgCl2} = 4,5 моль/л образуется $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}nH_2O$, и только с возраста 30 суток при C_{MgO} > 15 г до 22 г кристаллизуется именно $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$.

При снижении концентрации раствора $MgCl_2{\cdot}6H_2O$, например до 4,3 моль/л при той же концентрации MgO в твердой фазе кристаллизуются оба оксихлорида (табл. 2 и рис. 3).

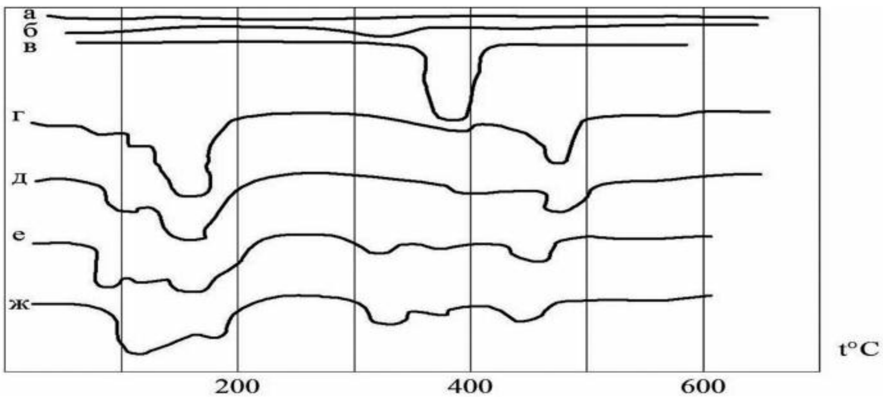

Рис. 1. Термограммы продуктов гидратации MgO:

а – MgO; б – MgO, промытый абсолютным спиртом; в – $Mg(OH)_2$;
г – $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O$ из раствора, высушенного при комнатной температуре;
д – $3MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}9{,}5H_2O$ из суспензии, высушенной при 60 °С;+
е – $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$ из раствора, высушенного при комнатной температуре;
ж – $5MgO{\cdot}MgCl_2$ из пасты, высушенной при 60 °С

Таблица 1

Изменение концентрации в жидкой фазе и состава твердых фаз

Время твердения, сут./ч	Жидкая фаза			Твердая фаза			
	C_{MgO} (г/л)	C_{MgCl2} (моль/л)	pH раствора	MgO (%)	$MgCl_2$ (%)	H_2O (%)	Соотношение $MgO:MgCl_2:H_2O$
от 2 сут. до 40 сек.	от 1,0 до 4,5	2,5	от 7,53	от 30,1 до 29,2	от 23,4 до 22,6	от 46,5 до 48,2	от 3,03 : 1 : 10,50 до 3,05 : 1 : 11,26
от 1 сут. до 30 сек.	от 4,5 до 5,4		до 7,75	от 37,12 до 36,82	от 17,31 до 17,10	от 45,57 до 46,08	от 5,05 : 1 : 13,9 до 5,07 : 1 : 14,2
от 6 час. до 5 сут.	от 5,9 до 6,6	2,5	от 8,31 до 7,88	от 37,95 до 37,85	от 17,7 до 17,85	от 44,35 до 44,30	от 5,05 : 1 : 13,24 до 5,02 : 1 : 13,1

Расчет соотношения $MgO:MgCl_2:H_2O$ производится следующим образом. Например (из табл. 3), расчет триоксигидрохлорида магния:

1) проверяем сумму процентных содержаний компонентов:

2) MgO =30,15 % +$MgCl_2$ = 23,05 % + H_2O = 46,8 % = 100 %; определяем в частях долю каждого компонента путем деления процентного содержания на его молярную массу:MgO = 30,15 : 40,32 = 0,747; $MgCl_2$= 23,05 : 95,213 = 0,242; H_2O = 46,8 : 18 = 2,6;

3) определяем соотношение компонентов в триоксигидрохлориде путем деления частей каждого компонента на наименьшее значение (т. е. принимаем значение $MgCl_2$ за 1 – 0,747 : 0,242 : 2,6, тогда 3,08 : 1 : 10,74 и т. д.

Результаты дифференциально-термического анализа продуктов твердой фазы взаимодействия MgO с 4,3 молярным раствором $MgCl_2$ представлены на рисунке 3.

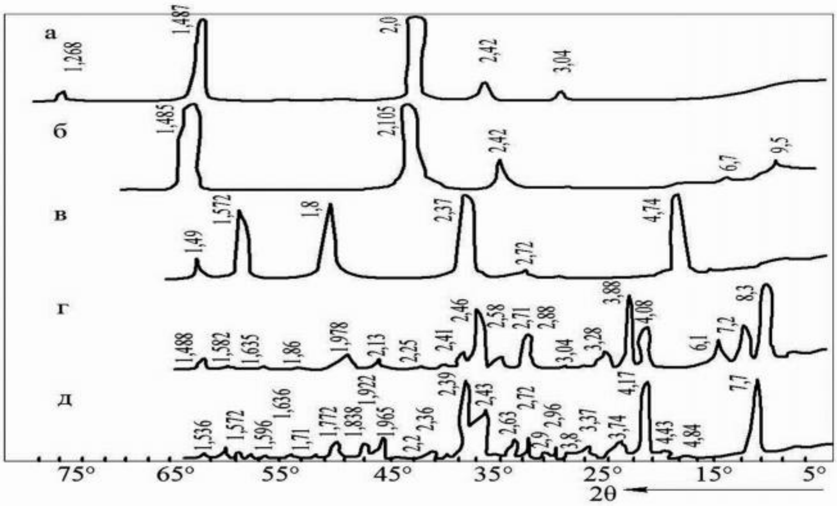

Рис. 2. Рентгенограмма твердых продуктов, полученных при гидратации MgO:

а — MgO; б — MgO (промытый спиртом); в — $Mg(OH)_2$; г — $3MgO·MgCl_2·11H_2O$; д — $5MgO·MgCl_2·13H_2O$

Таблица 2

Изменение концентрации в жидкой фазе и состава твердых фаз при кристаллизации из 4,5 моль/л раствора $MgCl_2$ 4,5 моль/л с различным содержанием MgO

Время твердения, час., сут.	Жидкая фаза			Твердая фаза			
	C_{MgO} (г/л)	C_{MgCl2} (моль/л)	pH раствора	MgO (%)	$MgCl_2$ (%)	H_2O (%)	Соотношение $MgO:MgCl_2:H_2O$
от 1 сут. до 30 сут.	3	4,5	от 5,95 до 6,05	от 29,1 до 27,8	от 21,9 до 22,1	от 44,0 до 49,1	от 3,13 : 1 : 11,83 до 2,97 : 1 : 11,66
от 6 час. до 30 сут.	6	4,5	6	от 38,22 до 38,1	от 18,3 до 17,9	от 43,48 до 44,0	от 4,94 : 1 : 12,58 до 5,02 : 1 : 13,00
от 30 сут. до 60 сут.	от 8,4 до 21,9	4,5	от 6,65 до 6,07	от 30,1 до 29,8	от 23,1 до 22,6	от 46,8 до 47,6	от 3,06 : 1 : 10,69 до 3,11 : 1 : 11,15

Таблица 3

Изменение концентрации в жидкой фазе и состава твердых фаз при кристаллизации из 57 мл 4,3 моль/л раствора $MgCl_2$ с различным исходным содержанием MgO

Время твердения, час., сут.	Жидкая фаза			Твердая фаза			
	C_{MgO} (г/л)	C_{MgCl2} (моль/л)	pH раствора	MgO (%)	$MgCl_2$ (%)	H_2O (%)	Соотношение $MgO:MgCl_2:H_2O$
от 10 час. до 25 сут.	20	4,3	5	от 38,9 до 36,6	от 17,1 до 16,95	от 44,0 до 46,45	от 5,37 : 1 : 13,6 до 5,09 : 1 : 14,4
от 25 сут. до 100 сут.	20	4,3	4,5	от 30,15 29,30 до 28,9	от 23,05 22,4 до 22,2	от 46,8 48,3 до 48,9	от 3,08 : 1 : 10,74 3,09 : 1 : 11,4 до 3,03 : 1 : 11,6

Присутствие в структуре камня обоих оксигидрохлоридов обуславливает его прочность, которая, кроме этого, зависит в начальный период ее роста от степени гидратации MgO перед затворением и концентрацией $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Для свежеобожженного MgO при меньшей концентрации $MgCl_2$ достигается большая скорость схватывания, чем при более высокой концентрации для цемента, поглотившего влагу при хранении. Образование трещин при твердении раствора обуславливается избытком MgO. Повышение плотности раствора $MgCl_2$ выше ρ = 1,176 г/см^3, как подчеркивается в работе [8], вызывает значительное увеличение прочности магнезиального камня.

Измельченные остатки образцов исследовались с помощью качественного и количественного рентгенофазового, дифференциально-термического и электронномикроскопического анализа с целью определения структуры образцов, изготовленных из смеси цемента, затворенного бишофитом с разными плотностями.

Установлено, что структура образцов, изготовленных из цемента и затворенного более концентрированным раствором бишофита, более прочная, благодаря высокому процентному содержанию обоих оксигидрохлоридов магния и низкому содержанию $Mg(OH)_2$ и MgO, что способствует такому камню быть трещиностойким.

Разработанная композиция может быть использована в качестве матрицы для изготовления строительных изделий различного назначения.

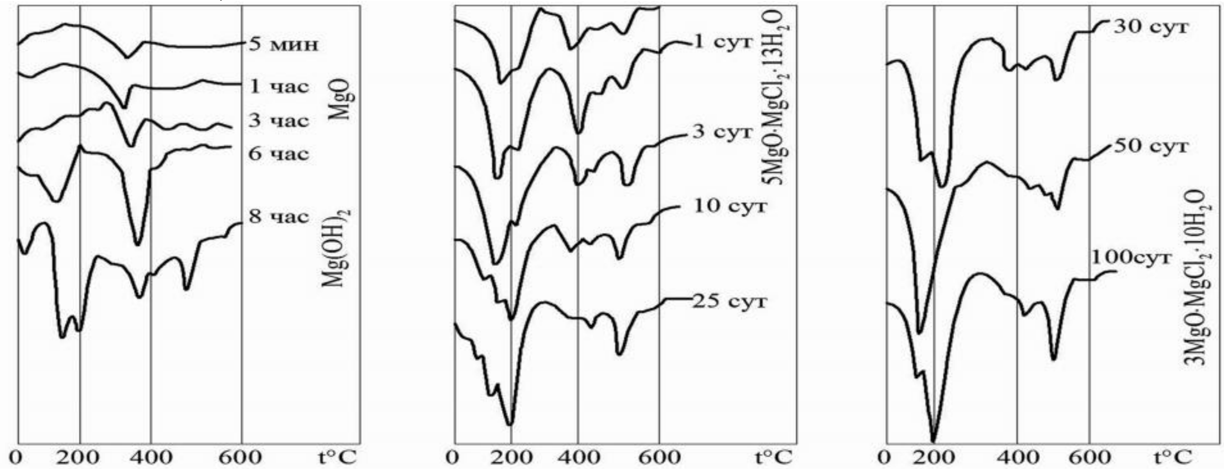

Рис. 3. Термограммы твердых фаз, образующихся при взаимодействии $MgO(2O_2)$ с 4,3 молярным раствором (ρ ~ 1,28 г/см^3) $MgCl_2$ (57 мл)

Выводы. Выявлена зависимость формирования структуры магнезиального камня от соотношения ($MgO/MgCl_2$) магнезиального цемента (MgO) и раствора хлористого магния ($MgCl_2$) различной плотности для образования оптимального содержания оксигидхлоридов $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$, $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ и гидрата окси магния ($Mg(OH)_2$).

Установлено, что при затворении цемента MgO растворами низкой концентрации менее 1,5 моль/л (13 % или 1,1 г/см^3) конечным продуктом в структуре камня является $Mg(OH)_2$. При повышении концентрации затворителя (раствор $MgCl_2$) в структуре образуються по очереди $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ и $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$. Увеличение концентрации затворителя более 2,5 моль/л (*C*=21 % или 1,18 г/см^3) приводит к образованию системы $MgO \cdot – \cdot MgCl_2 \cdot – \cdot H_2O$, которая состоит из трех фаз пентаоксигидрохлорида ($5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$) триоксигидрохлорида ($3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$), остатков не прореагировавшего $Mg(OH)_2$.

В результате испытаний было установлено, что образцы, изготовленные из смеси цемента и бишофита с ρ = 1,28 г/см^3, обладают наиболее высокой прочностью.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Беллашин Л. И. Инфракрасные спектры молекул / Л. И. Беллашин ; пер. с англ. В. М. Акимова [и др.] ; под ред. Д. И. Щигорина. – Москва : Изд-во иностр. лит., 1957. – 68 с.
2. Ваганов А. П. Ксилолит / А. П. Ваганов. – Ленинград ; Москва : Госстройиздат, 1959. – 144 с.
3. Война А. Я. Магнезиальные вяжущие вещества / А. Я. Войвад. – Рига : Зинатне, 1971. – 331 с.
4. Композиция на основе магнезиального вяжущего : пат. 2238251 Российская Федерация, МПК С04 В 28/30 / Горбаненко В. М., Крамар Л. Я., Трофимов Б. Я., Королев А. С., Нуждин С. В. ; патентообладатель Горбаненко В. М. – Заявл. 29.07.2002 ; опубл. 20.10.2004, Бюл. № 26.
5. Киллессо С. И. Декоративный бетон в архитектуре / С. И. Киллессо. – Москва : Стройиздат, 1941. – 66 с.
6. Мчеднов-Петросян О. П. Структурообразование в дисперсных системах с добавкой активного кремнезёма / О. П. Мчеднов-Петросян // VI республиканская конференция по физикохимии, технологии получения и применения промывочных жидкостей, дисперсных систем и тампонажных растворов (Ивано-Франковск, октябрь-ноябрь 1985) : тез. докл. – Киев, 1985. – Ч. 1. – С. 100-101.
7. Использование отхода производства ферро / Трофимов Б. Я., Горбунов С. П., Крамар Л. Я., Жуков И. В., Башев В. А., Иванов Ф. М., Капкин М. М. // Бетон и железобетон. – 1987. – № 4 – С. 39-41.
8. Урецкая Е. А. Сухие строительные смеси : материалы и технологии : науч.-практ. пособие / Е. А. Урецкая, Э. И. Батяновский. – Минск : Стринко, 2001. – 198 с.
9. Helland S. Silika tillenthingstood for betong / S. Helland // Nordisk beting. – 1986. – № 3. – P. 15-19.

REFERENCES

1. Bellashin L.I. *Infrakrasnye spektry molekul* [Infrared spectra of molecules]. Moscow: Izd-vo inostr. lit., 1957, 68 p. (in Russian).
2. Vaganov A.P. *Ksilolit* [Xylene]. Leningrad, Moscow: Gosstrojizdat, 1959, 144 p. (in Russian).
3. Vojvad A.Ya. *Magnezial'nye vyazhuschie veschestva* [Magnesia binders]. Riga: Zinatne, 1971, 331 p. (in Russian).
4. Gorbanenko V.M., Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya., Korolev A.S. and Nuzhdin S.V. *Kompozitsiya na osnove magnezial'nogo vyazhuschego* [The composition on the base of magnesia binders]. Pat. 2238251 Rossiyskaya Federatsiya: MPK S04 V 28/30.
5. Killesso S.I. *Dekorativnyy beton v arkhitekture* [Decorative Concrete in Architecture]. Moscow: Stroyizdat, 1941, 66 p. (in Russian).
6. Mchednov-Petrosyan O.P. *Strukturoobrazovanie v dispersnykh sistemakh s dobavkoy aktivnogo kremnezyoma* [Structure formation in dispersed systems with the addition of active silica]. *VI respublikanskaya konferentsiya po fizikokhimii, tekhnologii polucheniya i primeneniya promyvochnykh zhidkostey, dispersnykh sistem i tamponazhnykh rastvorov (Ivano-Frankovsk, oktyabr'-noyabr' 1985)* [VI Republican conference on physical chemistry, technology of production and application of drilling fluids, dispersions system and cement slurry (Ivano-Frankivsk, October-November 1985)]. Kiev, 1985, vol. 1, pp. 100-101. (in Russiaan).
7. Trofimov B.Ya., Gorbunov S.P., Kramar L.Ya., Zhukov I.V., Bashev V.A., Ivanov F.M. and Kapkin M.M. *Ispol'zovanie otkhoda proizvodstva ferro* [The use of manufacturing ferro waste]. *Beton i zhelezobeton* [Concrete and reinforced concrete]. 1987, no. 4, pp. 39-41. (in Russian).
8. Uretskaya E.A. and Batyanovskiy E.I. *Sukhie stroitel'nye smesi : materialy i tekhnologii* [Dry construction mixtures: materials and technologies]. Minsk: Strinko, 2001, 198 p. (in Russian).
9. Helland S. *Silika-tillenthingstood for Betong. Nordisk Beting*. 1986, no. 3, pp. 15-19.

Стаття рекомендована до друку 15.08.2015 р. Рецензент: д-р. т. н., проф. М. В. Шпірько.

Надійшла до редколегії: 07.09.2015 р. Прийнята до друку: 11.09.2015 р.