

kibernetike». – М. : ІЛ, 1963. – С. 243 – 322.

Відомості про авторів:

Большаков Володимир Іванович, д. т. н., професор, ректор Придніпровської державної академії будівництва та архітектури, e-mail: postmaster@pgasa.dp.ua.

Волчук Володимир Миколайович, к. т. н., доцент кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», e-mail: volchuku@yandex.ru.

Дубров Юрій Ісайович, д. т. н., професор кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», e-mail: postmaster@pgasa.dp.ua.

УДК 691. 327

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОБЖИГА МАГНЕЗИТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАГНЕЗИАЛЬНОГО КАМНЯ

*В. Н. Деревянко, д. т. н., проф., А. И. Бегун, * к. т. н., доц.,
А. Н. Гришко, * к. т. н., ст. преп., А. А. Максименко, с. н. с.*

**Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет*

Ключевые слова: магнезиальное вяжущее, каустический магнезит, температура обжига, кремнезем, минералогический состав, гидросиликаты магнезия, коэффициент размягчения, электронно-микроскопические исследования

Введение. В Украине неоправданно широко используется портландцемент – даже там, где можно использовать вяжущие, которые производятся при более низких температурах, с меньшими затратами энергии. Например, производство магнезиальных вяжущих веществ требует низкопотенциальную теплоту, потому что основной компонент – MgO обжигают при температурах ниже 1 000° С. Энергия получения магнезиального вяжущего составляет 30...40 % энергии получения портландцемента, а природные запасы магнезисодержащих минералов велики и составляют не менее 8 % земной коры. Поэтому низкие энергозатраты позволяют широко использовать магнезиальные вяжущие в воздушно-сухих условиях эксплуатации, а исследования влияния режимов обжига магнезита на структуру и свойства магнезиального камня являются актуальными.

Также известно, что к недостаткам каустического магнезита относятся низкая водостойкость, высокая коррозионная активность и большой коэффициент термического расширения. Поэтому мы определяли способы улучшения вышеуказанных свойств каустического магнезита.

Анализ публикаций. Причиной очень медленной гидратации обожженного магнезита является пленка гидроксида магнезия, обволакивающая зерна MgO и препятствующая поступлению к ним влаги. Конечно, вяжущее с такой длительной гидратацией не устраивает строителей, тем более что конечный продукт твердения низкопрочный [1; 3]. Однако обожженный магнезит является хотя и воздушным, но минеральным вяжущим, и введение в систему MgO – H₂O тонкодисперсного кремнезема приведет к образованию гидросиликатов магнезия, которые упрочняют магнезиальный камень по аналогии с действием силикатов кальция при их гидратации, так как микрокремнезем обеспечивает связывание свободного MgO в сложное оксихлоридное соединение и увеличивает коэффициент размягчения продуктов твердения. Гидросиликаты магнезия образуются даже при комнатной температуре при взаимодействии гидроксида магнезия с двуокисом кремния [4], особенно с аморфной кремниевой кислотой.

По данным [5], раствор, состоящий из гидроксида магнезия и аморфной кремниевой кислоты, схватывается в течение 48 часов. Образцы, содержащие 20 % песка, после полутора лет твердения на воздухе показали прочность при изгибе 38 кгс/см² (3,8 МПа) и прочность при сжатии 285 кгс/см² (28,5 МПа). При взаимодействии образуется нестабильное соединение, из которого с увеличением продолжительности твердения выделяются игольчатые кристаллы магнезита с кремнеземом состава 2MgO SiO₂ – H₂O и гелеобразный гидроксид магнезия. Последний действует как цементирующее вещество.

И. С. Канцпольский и М. С. Жабицкий [5] также обнаружили в образцах твердения в подобных условиях гидросиликаты магния, которые по кривым ДТА аналогичны серпентину. Авторы также считают, что главную роль при твердении вышеотмеченных растворов играет перекристаллизация геля гидроксида магния.

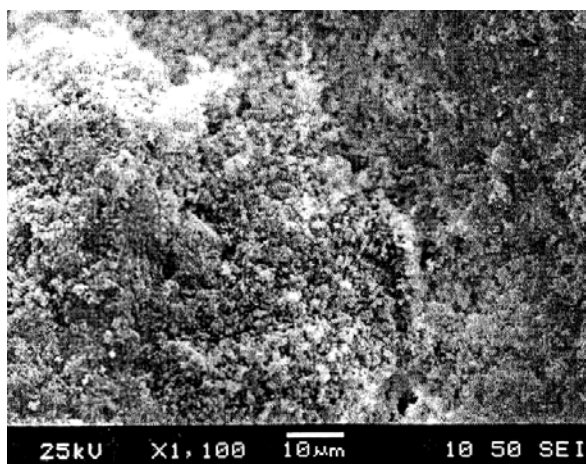
Аналогичное мнение высказывают Ю. М. Бутт и А. И. Рашкович [2], которые наблюдали твердение песчано-магнезиальных растворов при комнатной температуре и установили, что через 2,5 года хранения при 100 % относительной влажности прочность при сжатии равна 200 кгс/см² (20МПа), а содержание гидросиликатов достигает только 2 – 5 %.

Г. Г. Корниенко, Д. С. Симинский, С. Д. Конторович и соавторы [6] объясняют увеличение прочности в системе MgO–H₂O при введении двуокси кремния увеличением дисперсности и уменьшением внутренних напряжений. А. С. Гарт [2] установил, что при взаимодействии двуокси кремния с MgO и Mg(OH)₂ образуется минерал сепиолит (морская пена). Рентгенографически удалось доказать присутствие сепиолита уже после 2,5-часового их взаимодействия. По его мнению, гидратация оксида магния протекает медленнее, чем образование гидросиликатов. Известно, что гидросиликаты магния довольно широко распространены в природе, опубликовано много работ по их синтезу в лабораторных условиях, но, к сожалению, лишь в гидротермальных условиях при высоких давлениях и температурах.

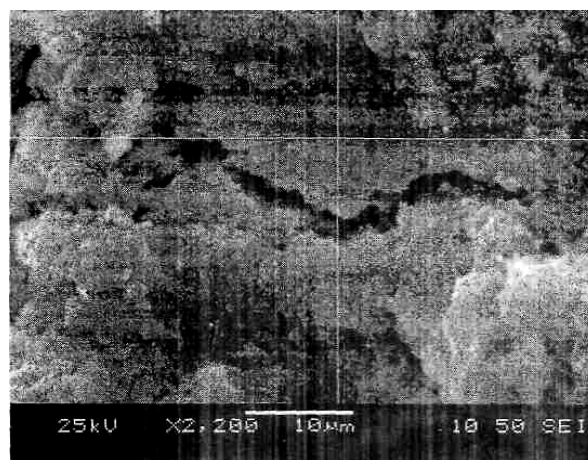
На основании литературных данных также можно принять, что гидросиликаты магния не обладают вяжущими свойствами, хотя в природе эти минералы играют роль цементирующих минералов. По структуре и составу гидросиликаты магния аналогичны широко известным гидросиликатам кальция, образующимся в результате гидратации и гидролиза силикатов кальция. До сих пор еще не было отмечено, чтобы силикаты магния при гидратации проявляли вяжущие свойства. Исключение составляет обожженный серпентин. Об образовании гидросиликатов магния при твердении магнезиальных вяжущих веществ (каустический магнезит, каустический доломит) практически мало данных, если не считать реакций в гидротермальных условиях.

Цели и задачи исследований. Целью наших исследований явилось определение влияния температуры и времени обжига на свойства и минералогический состав каустического магнезита. Также мы определяли способ улучшения свойств каустического магнезита: повышения водостойкости, снижения коррозионной активности и снижения коэффициента термического расширения.

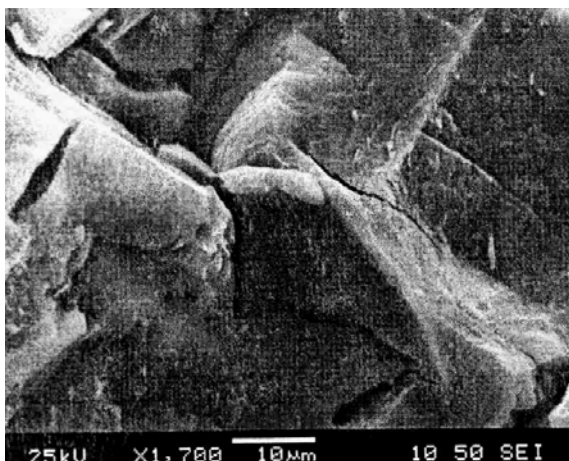
Результаты исследований. Для проведения исследовательских работ использовали кусковой магнезит Карагайского месторождения, который обжигали в шахтной печи при температурах 800, 970 и 1 150°C и затем истирали в агатовой ступке до остатка на сите 0063 не более 45 % и, после определения насыпной плотности при вибрировании, порошки направляли на электронно-микроскопические исследования. Результаты электронной микроскопии приведены на рисунках 1 – 3.



а



б



6

Рис. 1. Микрофотографии магнезита, обожженного при температурах: а – $t = 80^\circ\text{C}$; б – $t = 970^\circ\text{C}$; в – $t = 1150^\circ\text{C}$

В результате обжига магнезита при $t = 80^\circ\text{C}$ в течение 3 часов образовалась структура без пережога (т. е. без балласта) (рис. 1, а) с размерами кристаллов (по направлению вектора 2-0-0) 34,4 нм, обладающая склонностью к растрескиванию, с насыпной плотностью порошка $\rho_{\text{он}} = 960 \text{ кг/м}^3$, что говорит о слабо закристаллизованной структуре и непригодности для строительных целей.

На рисунке 1, б представлена микрофотография обожженного магнезита при $t = 970^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Структура представлена кристаллами с размерами от 38 до 43 нм с содержанием пережога 3 % и насыпной плотностью $\rho_{\text{он}} = 1120 - 1250 \text{ кг/м}^3$, не обладающая склонностью к растрескиванию, пригодной для строительных целей. Технические свойства, определенные в соответствии с требованиями ГОСТ 1216-37 внесены в таблицу.

Таблица

Основные химико-механические показатели магнезального цемента, полученного обжигом MgCO_3 при $t = 970^\circ\text{C}$

Содержание в % мас., %				Насыпная плотность $\rho_{\text{он}}$, кг/м^3	Остаток на сите 008, %	Начало схватывания, мин. <	Конец схватывания, час. >	Изменение длины, % (*)	$R_{\text{раст}}$ (28с), МПа (*)	$R_{\text{изг}}$ (28с), МПа (**)	$R_{\text{сж}}$ (28с), МПа (***)
MgO	CaO	SiO ₂	п.п.п.								
75	4,5	14	8	1250	25	20	6	не > 1,2	3,5	6,0	18,0

Примечание: Сведения по некоторым параметрам, отсутствующие в стандарте, представлены из других нормативных документах, в том числе и зарубежных: ОСТ 3035-33*; DIN 273**; ASTM 323***.

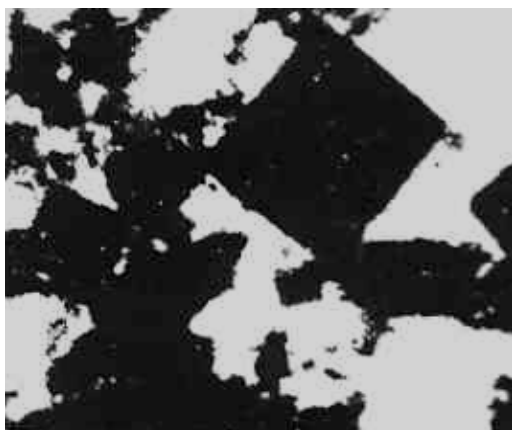
Обжиг магнезита при $t = 1150^\circ\text{C}$ в течение 2 часов (рис. 1, в) привел к образованию структуры с пережогом зерен MgO от 7 до 10,5 %. Размер кристаллов составил 47,9 – 48,1 нм, насыпная плотность от $\rho_{\text{он}} = 1390 - 1470 \text{ кг/м}^3$. Все эти показатели свидетельствуют о склонности данной структуры к растрескиванию и непригодности магнезального порошка для строительных целей.

Присутствие CaO говорит о пережоге, что приводит к трещинообразованию; SiO₂ не оказывает отрицательного влияния на свойства вяжущего. Высокое содержание потерь при прокаливании (П.П.П.) в вяжущем свидетельствует о недостаточно качественном хранении цемента, а увеличение содержания П.П.П. приводит к снижению активности обожженного магнезита.

Медленная гидратация активного MgO происходит сразу после помола при соприкосновении порошка с влагой воздуха. В итоге оксид покрывается тончайшей пленкой коллоидного и почти не растворимого в воде гидроксида магния, изолирующего сердцевину MgO от воды затворения. В то же время свежееобожженный и охлажденный без доступа воздуха

MgO гасился, минуя период индукции, с сильным разогревом суспензии после затворения водой. С повышением удельной поверхности исходного MgO ускоряются процессы гидратации и кристаллизационного структурообразования, однако из-за значительных внутренних напряжений снижается конечная прочность возникающих структур. Для проверки теории А. А. Байкова и других ученых был проведен следующий опыт.

Из полученного обжигом магнезита при $t = 970^{\circ}\text{C}$ магнезильного порошка прессовали образцы-балочки размером $10 \times 10 \times 30$ мм при $B / T = 0,33$, которые помещали на сетчатый поддон в эксикаторе над водой при $t = 25^{\circ}\text{C}$ для прохождения реакции гидратации в течение 2 недель.



a



б



в

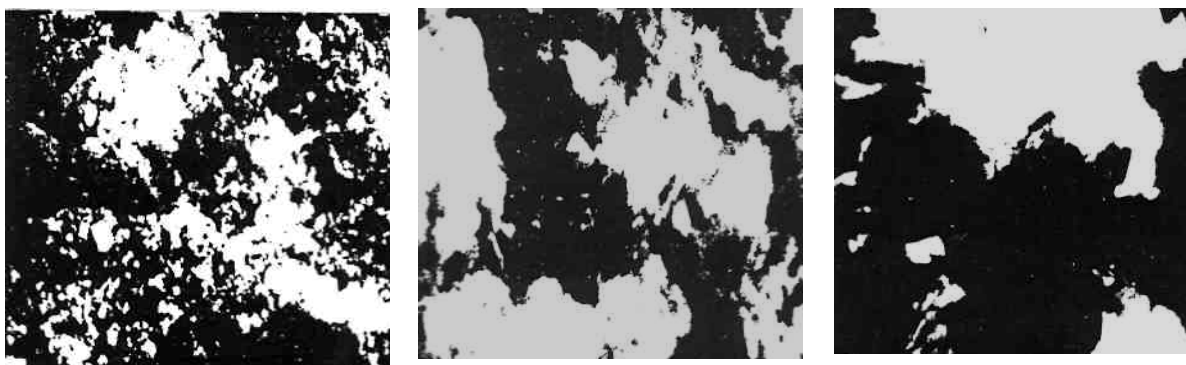
Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки MgO, прогидратированного при 25 °С:

a – исходный MgO ($\times 20\ 000$);

б – на сканирующем электронном микроскопе ($\times 350$);

в – то же ($\times 3\ 500$)

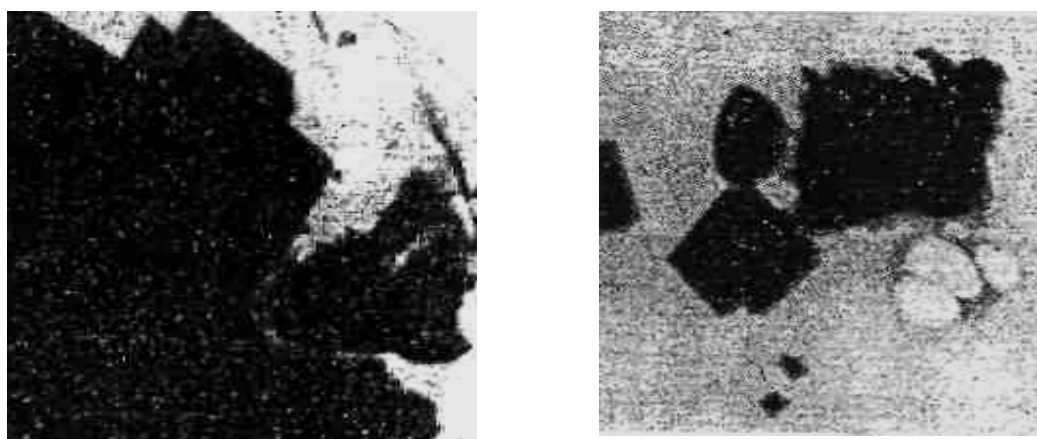
На рисунках 2 и 3 представлены электронно-микроскопические фотографии гидратированного при 25°C MgO, полученные на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ – 7. Исходный MgO зафиксирован в виде очень мелких кубических кристалликов (рис. 2, *a*), среди которых наблюдаются и более крупные. На микрофотографиях образцов, гидратированных при 25°C (рис. 3), фиксируется гелеобразный гидроксид магния, который обволакивает пленками еще не прореагировавшие кристаллы MgO. Исследование сканирующим микроскопом (МИН-10) показало, что масса продукта гидратации сильно агрегирована. Эти агрегаты отчетливо видны (рис. 2, *б*) при малых увеличениях ($\times 350$). При больших увеличениях ($\times 3\ 500$) на снимках видна хорошая компактность этих агрегатов (рис. 3, *в*).



a *б* *в*

Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки MgO, гидратированного при 25°С, выполнены на просвечивающем электронном микроскопе: а – исходный MgO (×20 000); б – на сканирующем электронном микроскопе (×350); в – то же (×3 500)

Анализ электронно-микроскопических исследований процессов гидратации мелкодисперсного периклаза, проведённых А. А. Пироговым [7] совместно с А. К. Ковалевым (УНИИО), показывает, что кристаллы периклаза, не имеющие механических нарушений, способны в водной среде некоторое время сокращать свой кристаллический размер и не показывать признаков поверхностной гидратации. На рисунке 4 показаны зерна периклаза, сохранившие полностью или частично свою кристаллическую форму в воде в течение 4 – 7 суток.



a *б*

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки MgO, гидратированного в воде: а – через 4 суток; б – через 7 суток

Выводы. В результате исследований и по сведениям из литературных источников определена оптимальная температура обжига магнезита Карагайского месторождения, которая равна 970 – 1 000°С, и получен среднеактивный магнезиальный цемент с размерами кристаллов MgO от 38 до 43 нм, с насыпной плотностью в виброуплотненном состоянии $\rho_{он} = 1\,250$ кг/м³, не имеющий в камне склонности к растрескиванию.

Гидратация магнезиального цемента протекает очень медленно, т. к. его зерна покрываются пленкой из Mg(OH)₂, которая препятствует доступу воды к MgO. При введении в систему MgO – H₂O кремниевой кислоты или тонкомолотых зерен кварца с размерами менее 20 – 30 мкм требуется более одного месяца для начала формирования гидросиликатов магнезия, которых образуется от 2 до 5 % от общего количества новообразований. Подтверждается мнение специалистов, что гидросиликаты магнезия 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 ($R_{сж} \approx 30$ МПа) через несколько лет.

Определено, что для создания быстротвердеющей и прочной структуры магнезиального камня необходимо обратиться к методу активации MgO солями электролитов, а также подобрать из техногенных продуктов кремнийсодержащий компонент, обладающий удельной поверхностью зерен более 10 000 см²/г, с целью формирования водостойких гидросиликатов магния.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. **Байков А. А.** Собрание трудов : [В 5 т.] / А. А. Байков. – М. – Л. : АН СССР, 1948 – 1952. – Т. 5 : Труды в области вяжущих веществ и огнеупорных материалов. – 1948. – 271 с.
2. **Бутт Ю. М.** Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович. – М., 1961. – С. 132.
3. **Вайвад А. Я.** Магнезиальные вяжущие вещества / А. Я. Вайвад. – Рига : Знание, 1971. – С. 330.
4. **Дементьев К. Г.** Научные основы техники строительных цементов / К. Г. Дементьев. – К. : Типография С. В. Кульженко, 1905. – 236 с.
5. **Каминскас А. Ю.** Технология строительных материалов на магнезиальном сырье / А. Ю. Каминскас. – Вильнюс : Макскас, 1987. – 344 с.
6. **Корниенко Г. Г.** Образование гидросиликатов магния / Г. Г. Корниенко, Д. С. Сишинский // Строительные материалы. – 1959. – № 8. – С. 32.
7. **Пирогов А. А.** Воздушнотвердеющие высокоогнеупорные магнезиальные бетоны / А. А. Пирогов // Огнеупоры. – 1958. – № 10. – С. 445 – 455.

SUMMARY

In Ukraine there is an unreasonably high use of Portland cement, it is even used in the cases, when one can use the binding materials, manufactured at lower temperatures with less energy consumption. Manufacture of magnesium binding materials requires low-grade heat, as the base component MgO is burnt at temperatures lower than 1000°C. Energy required for production of the magnesium binding material is 30...40 % of the one required for Portland cement production, and the natural resources of magnesium minerals are abundant and make up at least 8 % of the Earth's crust. Therefore low energy consumption allows for extensive use of magnesium binding materials in air-dry operating conditions, and studies on influence of magnesite burning modes on a structure and properties of a magnesia stone are up-to date.

Adding of a fine-dispersed silica MgO – H₂O in the system will result in generation of magnesium silicate hydrates, which harden the magnesia stone, similarly to the behavior of calcium silicates at their hydration, while micro silica (silica fume) provides binding of free MgO to a complex oxychloride compound and increases the softening coefficient of hardened materials.

The purpose of our studies was determining the influence of the burning temperature and the burning period on the properties and the mineralogical composition of the caustic magnesite.

Moreover, we defined the methods for improving the properties of the caustic magnesite: waterproofing, reduced corrosivity, and thermal expansion coefficient.

The article presents the results of chemical mechanical studies on the magnesium binding material, burnt at temperatures of 800, 970 and 1150°C.

Burning of the magnesite at $t = 800^{\circ}\text{C}$ within 3 hours resulted in formation of a structure without oversintering (i.e. ballast) with crystals sized 34.4 nm, which is susceptible to cracking, with the bulk density of the powder $\rho_{on} = 960 \text{ kg/m}^3$, which implies a poorly crystalline structure and unsuitability for construction purposes.

It was established, that binding properties are exhibited by the caustic magnesite produced at temperature of $t = 970^{\circ}\text{C}$, the structure of which is formed by crystals sized from 38 to 43 nm. Increase of the burning temperature to 1150°C results in formation of a structure with oversintering of MgO grains from 7 % to 10,5 %. In this case, the sizes of the crystals were 47,9 to 48,1 nm.

In the micrographs, hydrated at 25°C, there is displayed gel-like sodium hydroxide, which films unreacted MgO crystals. The scanning microscope study showed that the mass of the hydration product is much aggregated. These aggregates are clearly visible at low magnifications.

The analysis of the electron microscopic studies on hydration of fine-dispersed periclase shows that the periclase crystals with no mechanical damages can reduce their sizes in aqueous environment

within some period and not show evidence of surface hydration. This allows for creating a fast hardening solid structure of the magnesia stone due to simultaneous hydration of the burnt magnesite and interaction of magnesium hydroxide with fine ground quartz.

Adding of a fine-dispersed silica MgO – H₂O in the system results in generation of magnesium silicate hydrates, which harden the magnesia stone.

REFERENCES

1. Bajkov A. A. Sobranie trudov : [v 5 t.] / A. A. Bajkov. – M. – l. : AN SSSR, 1948 – 1952. – T 5: Trudy v oblasti vyazhushhix veshhestv i ogneupornyx materialov. – 1948. – 271 s.
2. Butt Yu. M. Tverdenie vyazhushhix pri povyshennykh temperaturax / Yu. M. Butt, L. N. Rashkovich. – M, 1961. – S. 132.
3. Vajvad A. Ya. magnezialnye vyazhushhie veshhestva / A. Ya. Vajvad. – Riga : Znanie, 1971. – S. 330.
4. Dementev K. G. Nauchnye osnovy texniki stroitelnyx cementov / K. G. Dementev. – K. : Tipografiya S. V. Kulzhenko, 1905. – 236 s.
5. Kaminskas A. Yu. Texnologiya stroitelnyx materialov na magnezialnom syre / A. Yu. Kaminskas. – Vilnyus : Makslas, 1987. – 344 s.
6. Kornienko G. G. Obrazovanie gidrosilikatov magniya / G. G. Kornienko, D. S. Sishinskij // Stroitelnye materialy. – 1959. – № 8. – S. 32.
7. Pirogov A. A. Vozdushnotverdeyushhie vysokoogneupornye magnezialnye betony / A. A. Pirogov // Ogneupory. – 1958. – № 10. – S. 445 – 455.

Відомості про авторів:

Дерев'яно Віктор Миколайович, д. т. н., проф., завідувач кафедри водопостачання, водовідведення і гідравліки Придніпровської державної академії будівництва та архітектури.

Бігун Олександр Іванович, к. т. н., доцент кафедри експлуатації гідромеліоративних систем і технології будівництва Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету.

Гришко Ганна Миколаївна, к. т. н., старший викладач кафедри експлуатації гідромеліоративних систем і технології будівництва Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету, e-mail: gryshko_anna@mail.ru.

Максименко Андрій Анатолійович, інженер, старший науковий співробітник.

УДК 624. 138

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ГРУНТОВ, УПЛОТНЕННЫХ ДЛИТЕЛЬНО ДЕЙСТВУЮЩЕЙ НАГРУЗКОЙ

Ю. А. Киричек, д. т. н., проф., В. С. Коник, инж.

Ключевые слова: коэффициент пористости, модуль деформации, влажность, угол внутреннего трения, удельное сцепление, расчетное сопротивление основания, длительность загрузки

Актуальность. Грунтовое основание под воздействием длительно действующей нагрузки природных и техногенных факторов изменяет физико-механические характеристики грунтов. Практический интерес представляют исследования характеристик грунта до возведения сооружения и после длительной его эксплуатации с целью определения возможности увеличения нагрузок на основание реконструируемых зданий. По результатам разрабатываются методы прогноза изменения характеристик грунтов под воздействием длительно действующей нагрузки с учетом природных и техногенных факторов. В данной статье рассмотрены методы прогноза изменения механических характеристик грунтов уплотненных длительно действующей нагрузкой.

Анализ публикаций. Изменения характеристик грунтов в процессе эксплуатации здания изучали такие ученые как П. А. Коновалов, Е. А. Сорочан, Н. Н. Морарескул, С. Б. Ухов и другие. Но этот вопрос и на сегодняшний день остается достаточно актуальным.