

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ДОЛОМИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО С ЗАПОЛНИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

*А. В. Носов, Т. Н. Черных, Л. Я. Крамар, Южно-Уральский
государственный университет (НИУ), г. Челябинск*

Ключевые слова: доломит, доломитовое вяжущее, сухие строительные смеси, взаимодействие с заполнителями

Key words: dolomite, dolomite astringent, fine-grained concrete, interaction with fillers

Как известно, одним из наиболее уязвимых мест в бетонах, в том числе мелкозернистых, является зона контакта между продуктами гидратации вяжущего и заполнителями. Качество этой зоны предопределяет итоговую прочность и долговечность бетонов. При выборе заполнителей необходимо учитывать способность продуктов гидратации вяжущего взаимодействовать с заполнителями и характер данного взаимодействия [1–3]. От этого будут зависеть многие физико-механические характеристики получаемых бетонов, а доступность заполнителя окажет влияние на их стоимость.

В связи с недостаточной изученностью взаимодействия продуктов гидратации доломитового вяжущего с различными заполнителями исследования в этой области представляют особый интерес. Контактная зона на границе раздела между заполнителем и продуктами гидратации вяжущего может различаться в зависимости от поверхностной энергии вещества, рН поверхности используемых заполнителей и условий образования контактов.

Цель данной работы – исследовать особенности взаимодействия продуктов гидратации доломитового вяжущего с заполнителями различного генезиса. Для этого необходимо:

изучить влияние различных заполнителей на прочностные характеристики мелкозернистых бетонов на доломитовом вяжущем;

исследовать особенности контактной зоны продуктов гидратации с поверхностью заполнителей разного генезиса и качества;

выявить характер взаимодействия продуктов гидратации доломитового вяжущего с заполнителями.

Для исследований использовали доломитовое вяжущее, полученное из пород Саткинского месторождения (Челябинская обл.) по ранее разработанной технологии с применением добавки-интенсификатора обжига [4]. Содержание MgO в вяжущем составляло 29%, CaCO₃ – 68%, остальное – неразложившийся CaMg(CO₃)₂. По эксплуатационным характеристикам вяжущее соответствовало требованиям ТУ 5744-001-60779432-2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия», дополняющих ГОСТ 1216-87 «Порошки магнезитовые. Технические условия».

Роль заполнителей выполняли карбонатные и кварцевые породы как наиболее распространенное сырье. Карбонатная порода представлена доломитом фракции 0,63–1,25 мм, полученным из отсевов дробления ООО «Комбинат Магнезит» (Челябинская обл., г. Сатка), а кварцевые породы – двумя видами кварцевого песка фракции 0,63–1,25 мм – песком Белоносского месторождения (Челябинская обл.) с допустимым содержанием вредных примесей по ГОСТ 8736-93 «Песок для строительных работ. Технические условия» и песком Привольского месторождения (Саратовская обл.) с повышенным содержанием растворимого SiO₂. Основные характеристики поверхности зерен заполнителей и данные о содержании растворимого кремнезема в песках содержатся в табл. 1.

Продуктами гидратации доломитового вяжущего, как и всех магнезиальных вяжущих (из магнезита и брусита), являются оксигидрохлориды (ОГХ): пентаоксигидрохлорид (5ОГХ) 5MgO·MgCl₂·13H₂O и триоксигидрохлорид (3ОГХ) 3MgO·MgCl₂·11H₂O. Согласно исследованиям многих авторов, для обеспечения формирования стабильной структуры камня из 5ОГХ, предотвращения перекристаллизации 5ОГХ в 3ОГХ и исключения карбонизации составляющих камня, которая протекает через фазу 3ОГХ, необходимо соблюдать молярное отношение MgO/MgCl₂ > 5 [5–8].

Для получения камня доломитового вяжущего, состоящего из стабильных фаз 5ОГХ, и изучения особенностей взаимодействия продуктов гидратации вяжущего с различными заполнителями было приготовлено три состава смесей с отношением вяжущее/заполнитель

1/2. В качестве затворителя использовали водный раствор бишофита плотностью 1,2 г/см³ в количестве, при котором отношение вяжущего к кристаллическому бишофиту (MgCl₂·6H₂O) равно 1/0,235, т. е. отношение вяжущее/затворитель составило 1/0,47. Из полученных смесей формовали образцы размером 4x4x16 см, которые твердели 28 сут в нормальных условиях, после чего определяли предел прочности при изгибе и сжатии по ГОСТ 310.4 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии». Фазовый состав продуктов гидратации вяжущего исследовали с помощью РФА на приборе ДРОН-3 при напряжении 30 кВт, силе тока 10 мА и ширине выходной щели 1 мм. Съёмки вели в интервале углов 6–70°. Отдельно готовили образцы-сколы для изучения контактной зоны между продуктами гидратации и заполнителями. Дополнительно оценивали структуру полученного камня и контактной зоны образцов с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6460LA компании Jeol Ltd (Япония).

Т а б л и ц а 1

Морфология используемых заполнителей фракции 0,63–1,25 мм и содержание растворимого кремнезема в песках

Заполнитель	Форма зерен	Поверхность зерен	Содержание растворимого SiO ₂ , ммоль/л
Доломит	Призматические, угловатые	Шероховатая	–
Песок Белоносовского месторождения	Неокатанные, угловатые	То же	27
Песок Привольского месторождения	Окатанные	Гладкая	125

Прочностные характеристики растворяемых составов на доломитовом вяжущем с использованием различных заполнителей при отношении вяжущее/заполнитель 1/2 представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Прочность растворяемых составов на доломитовом вяжущем в зависимости от вида заполнителя

Заполнитель	Предел прочности в возрасте 28 сут, МПа	
	при сжатии	при изгибе
Доломит	58,1	10,54
Песок Белоносовского месторождения	57,3	10,21
Песок Привольского месторождения	31,9	6,32

Составы на доломитовом заполнителе и песке Белоносовского месторождения характеризуются близкими значениями прочности как при сжатии, так и при изгибе. Это дает основание утверждать, что продукты гидратации вяжущего одинаково хорошо взаимодействуют как с карбонатным, так и с кварцевым заполнителем. Значительно меньшую прочность имеет состав на песке Привольского месторождения, что, по всей вероятности, связано с окатанной формой зерен песка или с наличием в нем растворимого аморфного кремнезема. Из этого следует, что прочность сцепления продуктов гидратации с заполнителем адгезионная и зависит от вида и особенностей поверхности зерен заполнителя.

Результаты исследования фазового состава и данные локального микроанализа показали, что основными продуктами гидратации доломитового вяжущего являются 5ОГХ и гидроксид магния Mg(OH)₂. Зафиксировано также некоторое количество кальцита и оксида магния.

Микроскопический анализ сколов полученных образцов был проведен с целью выявления характера взаимодействия 5ОГХ с поверхностью заполнителя. На рис. 1 приведены микрофотографии мелкозернистого бетона на доломитовом заполнителе. При изучении сколов установлено, что продукты гидратации доломитового вяжущего (5ОГХ) равномерно распределяются по поверхности зерен заполнителя (рис. 1, б), признаки химического срастания между продуктами гидратации и зёрнами доломита отсутствуют (рис. 2), крупные зёрна доломитовой породы хорошо различимы в структуре камня, а гидратные фазы плотно прилегают к поверхности. На основании этого можно заключить, что прочность сцепления продуктов гидратации с карбонатным заполнителем обеспечивается только механическим

сцеплением и высокой адгезией 5ОГХ к заполнителю [2]. На микрофотографиях видны сколы, идущие по зернам доломита, т. е. сцепление таково, что разрушение происходит одновременно по зернам заполнителя и по камню вяжущего. Таким образом, прочности на растяжение при изгибе заполнителя, продуктов гидратации и прочность сцепления между ними примерно одинаковы.

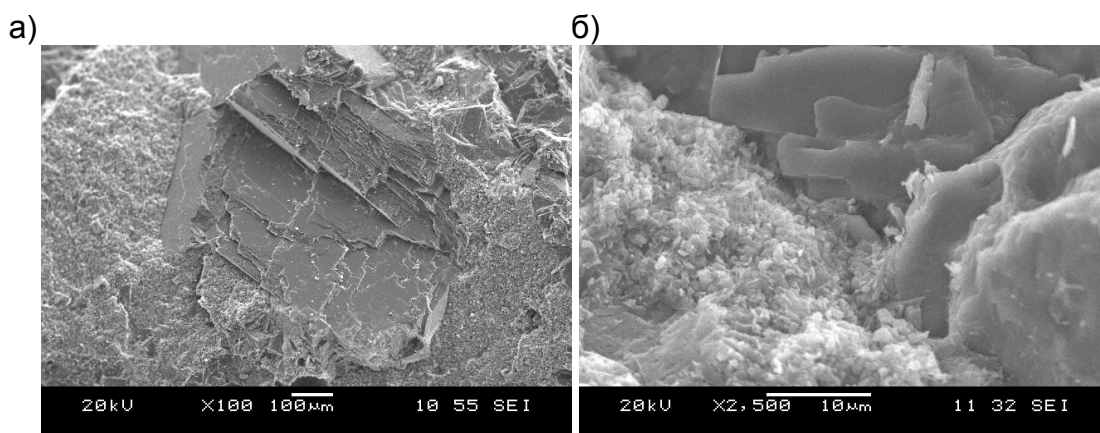


Рис. 1. Камень доломитового вяжущего с доломитовым заполнителем при увеличении: а – x100; б – x2500

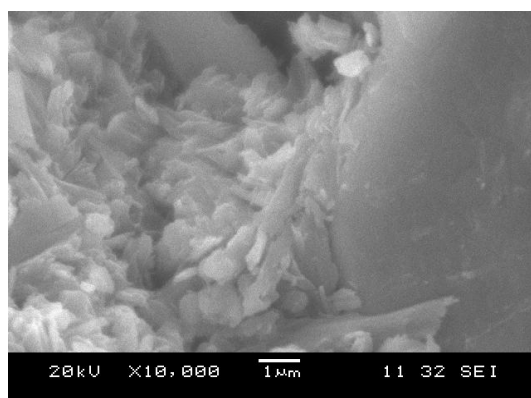


Рис. 2. Зона контакта камня доломитового вяжущего с доломитовым заполнителем при увеличении x10000

Судя по микрофотографиям мелкозернистого бетона на кварцевом песке Белоносковского месторождения (рис. 3), сколы местами также проходят по зернам заполнителя. При увеличении x100 (рис. 3, а) видны сколы, идущие по зернам кварца, что свидетельствует о высокой прочности сцепления 5ОГХ с кварцевым песком. По характеру сколы практически не отличаются от сколов образцов на доломитовом заполнителе.

В зоне контакта камня вяжущего и заполнителя (рис. 3, б, 4) также отсутствуют признаки химического взаимодействия продуктов гидратации с зернами песка. Продукты гидратации распределяются по поверхности зерен, границы контакта визуально хорошо различимы, что подтверждают данные локального микроанализа. Следовательно, можно сделать вывод о механическом характере сцепления камня вяжущего с кварцевыми заполнителями и высокой адгезии 5ОГХ к кварцевой поверхности.

На микрофотографиях мелкозернистого бетона на песке Привольского месторождения (рис. 5, а) можно обнаружить, что отрыв происходит по зоне контакта продуктов гидратации доломитового вяжущего с заполнителем. Это позволяет утверждать, что адгезия гидратных фаз к зернам песка Привольского месторождения значительно ниже, чем к зернам доломитовой породы и песка Белоносковского месторождения. При большем увеличении (рис. 5, б) видно, что поверхность зерен песка Привольского месторождения несколько аморфизирована, а это дополнительно подтверждает вывод о повышенном содержании в заполнителе растворимого кремнезема.

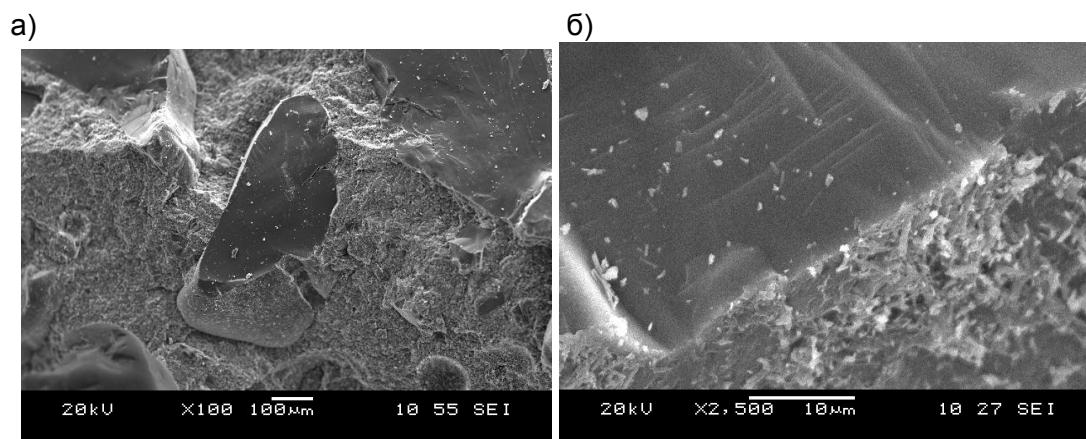


Рис. 3. Камень доломитового вяжущего с песком Белоносковского месторождения при увеличении: а – $\times 100$; б – $\times 2500$

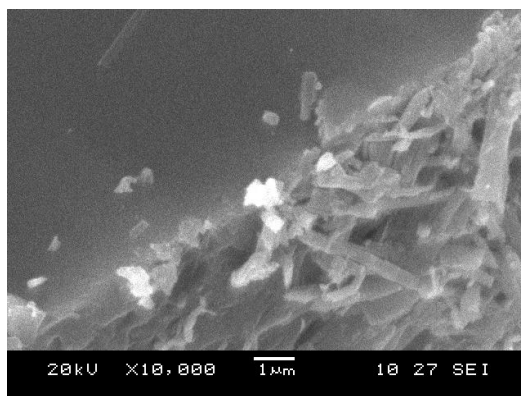


Рис. 4. Зона контакта камня доломитового вяжущего с песком Белоносковского месторождения при увеличении $\times 10000$

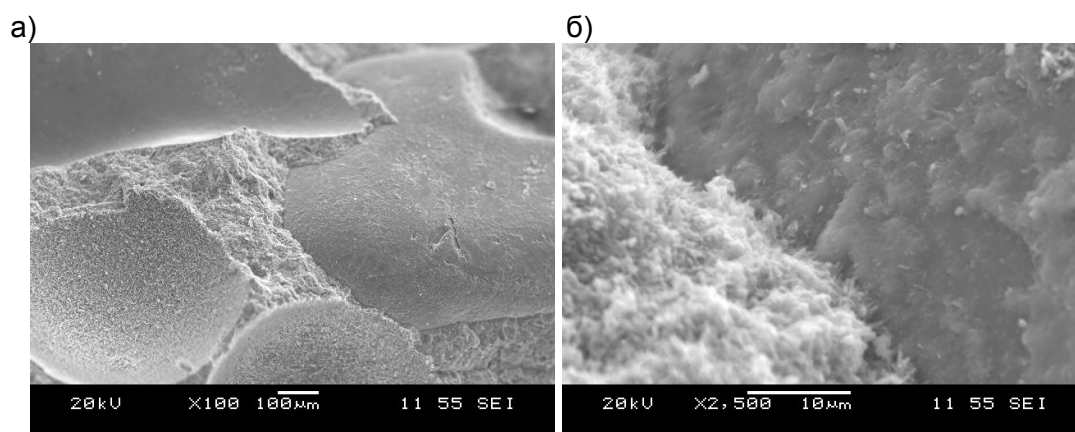
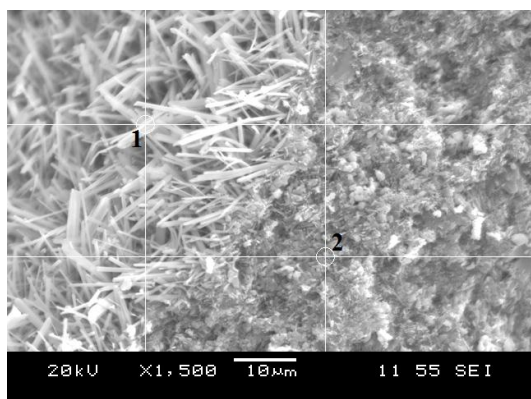


Рис. 5. Камень доломитового вяжущего с песком Привольского месторождения при увеличении: а – $\times 100$; б – $\times 2500$

При рассмотрении особенностей поверхности контактной зоны в местах, где находились зерна песка, можно отметить изменения внешнего вида продуктов гидратации доломитового вяжущего (рис. 6). Проведенный локальный микроанализ показал, что состав новообразований отличается от типичного состава камня вяжущего меньшим содержанием $MgCl_2$ относительно MgO и соответствует $9MgO \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ (9ОГХ), который является метастабильным в обычных условиях. Вероятно, это обусловлено большим количеством содержащегося в заполнителе растворимого кремнезема (125 ммоль/л вместо допустимых 50 ммоль/л), который, постепенно растворяясь, изменяет рН среды на границе контакта, повышая растворимость MgO , за счет чего происходит формирование более высокоосновного

9ОГХ. Вследствие этого прочность сцепления камня вяжущего с заполнителем снижается, с чем и связана более низкая прочность образцов при сжатии и изгибе по сравнению с другими составами.



Анализ химических элементов, %		
	1	2
C	6,89	13,71
O	56,13	49,15
Mg	27,51	19,76
Al	0,40	0
Si	0,65	0
Cl	7,39	6,75
Ca	1,33	9,74

Рис. 6. Зона контакта камня доломитового вяжущего с песком Привольского месторождения при увеличении x1500

Проведенными исследованиями установлено следующее:

1. Прочность сцепления продуктов гидратации доломитового вяжущего с заполнителями зависит от вида гидратных фаз, обуславливается высокой адгезией 5ОГХ к заполнителям и близка к пределам прочности на растяжение магниезиального камня и зерен заполнителя – доломитовой породы и кварцевого песка.

2. Наличие в песке аморфного кремнезема приводит к изменению продуктов гидратации вяжущего в зоне контакта, снижая прочность сцепления вяжущего с заполнителем.

3. При разработке составов мелкозернистых бетонов на доломитовом вяжущем в качестве заполнителей можно использовать как карбонатные, так и кварцевые пески, по содержанию вредных примесей удовлетворяющие требованиям ГОСТ 8736-93 «Песок для строительных работ. Технические условия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Штарк Й. Гидратация цемента и микроструктура бетона // Цемент и его применение. – 2011. – № 2. – С. 90–94.
2. Influence of sand to coarse aggregate ratio on the interfacial bond strength of steel fibers in concrete for nuclear power plant / J. K. Jung, J. K. Dong, T. K. Su [et al.] // Nuclear Engineering and Design. – 2012. – Vol. 252. – P. 1–10.
3. Zhu D., Zongjin Li. Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phosphor-silicate cement // Cement and Concrete Composites. – 2005. – Vol. 27, № 1. – P. 11–18.
4. Высокопрочное доломитовое вяжущее / А. В. Носов, Т. Н. Черных, Л. Я. Крамар [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2013. – Т. 13, № 1. – С. 30–37.
5. Cracks in Sorel's Cement Polishing Bricks as a Result of Magnesium Oxychloride Carbonatation / M. D. De Castellar, J. C. Lorente, A. Traveria [et al.] // Cement and Concrete Research. – 1996. – № 26. – P. 1199–1202.
6. Walter-Levy L., De Wolff P. M., Pascal P. Contribution a l'etude du ciment Sorel // Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris). – 1949. – Vol. 229. – P. 1077–1079.
7. De Wolff P. M., Walter-Levy L., Pascal P. Structures et formules de quelques constituants du ciment Sorel // Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris). – 1949. – Vol. 229. – P. 1232–1234.
8. Маткович В., Рогич И. Модифицированный магниезиальный цемент (цемент Сореля) // Шестой международный конгресс по химии цемента. – Т. 2, кн. 1. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 94–100.

REFERENCES

1. Shtark Y. Hydration and microstructure of cement concrete. *Tsement i ego primenenie*, 2011, no. 2, pp. 90–94 (in Russian).

2. Jung J. K., Dong J. K., Su T. K., et al. Influence of sand to coarse aggregate ratio on the interfacial bond strength of steel fibers in concrete for nuclear power plant. *Nuclear Engineering and Design*, 2012, vol. 252, pp. 1–10.
3. Zhu D., Zongjin Li. Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phosphor-silicate cement. *Cement and Concrete Composites*, 2005, vol. 27, no. 1, pp. 11–18.
4. Nosov A. V., Chernykh T. N., Kramar L. Ja., et al. High strength dolomite binder. *Vestnik JuUrGU, seriya «Stroitel'stvo i arkhitektura»*, 2013, vol. 13, no. 1, pp. 30–37 (in Russian).
5. De Castellar M. D., Lorente J. C., Traveria A., et al. Cracks in Sorel's Cement Polishing Bricks as a Result of Magnesium Oxychloride Carbonation. *Cement and Concrete Research*, 1996, no. 26, pp. 1199–1202.
6. Walter-Levy L., De Wolff P. M., Pascal P. Contribution a l'etude du ciment Sorel. *Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)*, 1949, vol. 229, pp. 1077–1079.
7. De Wolff P. M., Walter-Levy L., Pascal P. Structures et formules de quelques constituants du ciment Sorel. *Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)*, 1949, vol. 229, pp. 1232–1234.
8. Matkovich V., Rogich I. Modified magnesium cement (cement Sorel). *Shestoy mezhdunarodnyy kongress po khimii tsementa*, vol. 2, issue 1, Moscow: Stroyizdat, 1976, pp. 94–100 (in Russian).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

В. М. Нарцев, С. В. Мулеванов, БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород

Ключевые слова: промышленные силикатные стекла, оптическая спектрофотометрия, разновалентные формы железа, градуировочные графики, феноantroлиновый метод

Key words: industrial silicate glasses, optical spectrophotometry, different-shaped iron, calibration curves, phenanthroline method

Высокие требования к качеству промышленных силикатных стекол обуславливают необходимость снижения общего содержания железа и стабилизации окислительно-восстановительного состояния стекломассы, индикатором которого является соотношение концентраций Fe^{2+}/Fe^{3+} . По этому параметру может производиться управление процессом стекловарения – корректировка содержания окислителей и восстановителей в шихте, состава газовой атмосферы, температурного режима [1]. Изменение соотношения концентраций двух- и трехвалентного железа способно вызвать дополнительное образование пузырей [2].

Следует отметить, что определение содержания Fe^{2+} и Fe^{3+} в стекле традиционными химическими методами (национальные ОСТ 21-67.3-91, ОСТ 21-67.8-91 и другие международные стандарты) трудоемко, продолжительно и требует высокой квалификации при выполнении аналитических операций. Оптическая спектрофотометрия стекла характеризуется большей экспрессностью, точностью, чувствительностью и, в отличие от других физических спектральных методов (атомно-эмиссионной спектроскопии [3], электронного парамагнитного резонанса, ядерного гамма-резонанса), более доступна.

С помощью спектрофотометра могут быть получены как спектры пропускания, так и показатели оптической плотности. Спектрофотометрический метод определения разновалентных форм железа основан на измерении спектра пропускания стекла, вычислении поглощения на характеристических для Fe^{3+} и Fe^{2+} длинах волн (соответственно ~ 380 и ~ 1100 нм) и определении с помощью градуировочных графиков концентраций этих ионов (соответствующих оксидов).

До последнего времени данный метод широко применялся при определении оптических характеристик листового стекла, однако существует принципиальная возможность его использования и при изготовлении различных полых изделий (тарные, медицинские и светотехнические стекла). Для измерений пригоден образец с минимальным размером около 13×13 мм (применительно к спектрофотометрам СФ-56, ПЭ-6100). При этом вовсе не обязательно получение полированной плоско-параллельной пластинки, что требует наличия соответствующего оборудования и значительных трудозатрат: образец может быть вырезан из боковой стенки полого изделия.

Работа спектрофотометра СФ-56 предусматривает применение управляющей программы Sf56.exe в режиме прецизионного сканирования с шагом 1 нм в диапазоне длин