

Регулирование подвижности хлормagneзиальных композиций

Т.Н. Черных, Д.В. Ульрих, М.В. Криушин

*Южно-Уральский государственный университет (национальный
исследовательский университет)*

Аннотация: Описывается проблема соблюдения точного соотношения между компонентами в магнезиальных композициях, затворяемых раствором хлорида магния, имеющая решение в виде применения добавок пластифицирующего или водоредуцирующего действия. Приведены результаты изучения влияния добавок различной химической природы на подвижность смесей и прочность затвердевших композиций. Показан положительный эффект от введения добавок на нафталин- и меламинсульфоформальдегидной основе. Установлено отрицательное влияние добавок на основе лигносульфонатов на прочность затвердевших композиций. Приведены предположения о причинах низкой эффективности добавок на основе эфиров поликарбоксилатов. Показано положительное влияние пластифицирующего эффекта добавок на однородность затвердевшей композиции на микроуровне. Выдвинуто предположение, что этот эффект является причиной повышения прочности затвердевших композиций при использовании добавок на нафталин- и меламинсульфоформальдегидной основе.

Ключевые слова: магнезиальное вяжущее, цемент Сореля, пластификатор, водоредуцирование, добавка, модифицирование, структура, прочность, подвижность.

Введение

При производстве современных строительных материалов на основе минеральных вяжущих активно используются различные химические добавки, которые позволяют регулировать свойства как у смесей, готовых к формованию, так и у затвердевших изделий [1]. Наиболее востребованными являются добавки пластифицирующего и/или водоредуцирующего действия [2]. Наиболее изучены способы модифицирования смесей на основе портландцемента и гипса [3]. Применение таких добавок является важнейшим моментом и для материалов на основе магнезиальных вяжущих, так как они требуют точного соблюдения соотношения между вяжущим веществом затворителем, а также плотности затворителя [4]. От точного соблюдения этих соотношений зависят все основные физико-механические характеристики готовых изделий. Однако, на практике применение добавок ограничивается особенностями магнезиальных смесей, имеющими свойства

жидкой фазы, значительно отличающейся как от цементной, так и от гипсовой. Обычно жидкая фаза в магниальном растворе представляет собой раствор соли с плотностью от 1,12 до 1,24 г/см³, т.е. насыщена ионами от диссоциации соответствующей соли, что дезориентирует добавки с выраженным электростатическим эффектом, к тому же процессы гидратации магниальных вяжущих также имеют существенные отличия.

Методы и материалы

В качестве добавок-пластификаторов использовали добавки наиболее распространенных видов:

Лигносальфанаты:

- Л.1. ЛСТ (ЗАО «Пермская целлюлозно-бумажная компания»)
- Л.2. Master Pozzolith MR 55 (BASF - The Chemical Company)

нафталинсульфоформальдегиды

- Н.1 СП-1 (ООО «Полипласт УралСиб»)
- Н.2 Master Rheobuild 181K (BASF - The Chemical Company)

Меламинсульфоформальдегид:

- М.1 Melment F10 (BASF Construction Polymers)

эфир поликарбонатов:

- ЭП.1 Master Glenium 115 (BASF - The Chemical Company)
- ЭП.2 Melflux 1641 F (BASF Construction Polymers)

Расход добавок в эксперименте выбирали, исходя из рекомендаций производителей (в минимальной, максимальной и средней дозировке).

Для опытных образцов использовали доломитовое магниальное вяжущее, полученное из доломита Саткинского месторождения с содержанием активного оксида магния 24 %, свойства вяжущего приведены в таблице № 1.

Таблица № 1

Свойства доломитового магнезиального вяжущего

Свойство	Значение
Тонкость помола по остатку на сите 008	4 %
Сроки схватывания при затворении водным раствором бишофита плотностью 1,2 г/см ³ начало конец	1 ч 10 мин 2 ч 30 мин
Предел прочности при сжатии магнезиального камня при затворении водным раствором бишофита плотностью 1,2 г/см ³ в 1 сутки в 28 суток	21,8 МПа 59,0 МПа

В связи с отсутствием государственных стандартов на магнезиальное вяжущее [5], подвижность теста вяжущего определяли двумя способами: по расплыву лепешки из вискозиметра Суттарда и по погружению пестика прибора Вика, повторяя каждый вид испытания по 2 раза. Предел прочности при сжатии определяли на 4 половинках образцов-балочек 4x4x16 см.

Состав исходной композиции был следующим: отношение массы раствора бишофита плотностью 1,23 г/см³ к массе доломитового вяжущего составляло 0,44, указанный состав был подобран на этапе предварительного эксперимента. РН композиции, который определяли через 10 минут после затворения, составлял 9, 2.

Результаты

В результате эксперимента получены сравнительные значения подвижности и прочности композиций, модифицированных различными добавками в сравнении с бездобавочным составом. Результаты эксперимента приведены в таблице № 2.

Таблица № 2

Свойства магниезальных композиций на основе доломитового вяжущего, модифицированных добавками-пластификаторами

Добавка	Дозировка, % от массы вяжущего	Свойства		
		Подвижность, см*/мм**	Предел прочности при сжатии в 1 сутки твердения, МПа	Предел прочности при сжатии в 28 суток твердения, МПа
Без добавок	0	– / 4-5	3,2	52,0
Л.1	0,15	– / 4-5	0	51,5
	0,58	– / 5-6	0	33,7
	1,0	– / 6-8	0	28,3
Л.2	0,5	– / 4-5	1,2	53,4
	1,75	– / 4-5	0,5	43,8
	3,0	– / 4-5	0	22,0
Н.1	0,4	– / 10-12	3,5	60,0
	0,8	8 / до дна	3,1	64,2
	1,2	12 / до дна	1,5	63,8
Н.2	0,5	– / 5-6	3,0	51,3
	1,75	– / 12-15	3,2	52,3
	3,0	10 / до дна	3,3	54,0
М.1	0,2	– / 5-6	3,2	52,6
	0,85	– / 12-14	3,3	55,4
	1,5	8 / до дна	2,9	55,0
ЭП.1	0,2	– / 4-5	2,0	52,1
	1,1	– / 5-6	1,1	48,3
	2,0	– / 5-6	0	33,3
ЭП.2	0,05	– / 4-5	1,9	49,4
	0,78	– / 4-5	1,5	49,0
	1,5	– / 5-6	0,8	50,2

* по расплыву по вискозиметру Сутгарда

** по погружению пестика прибора Вика

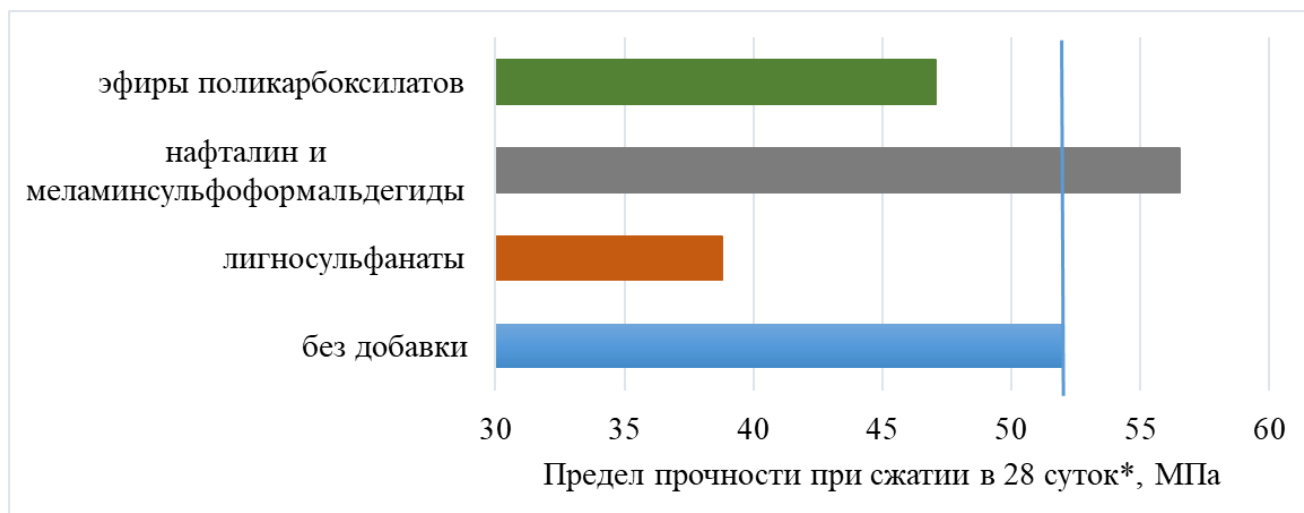
По результатам таблицы № 2 видно, что хлормagneзиальные композиции способны пластифицироваться добавками лигносульфонатов, нафталин-и меламинасульфоформальдегидов. Однако, эффект пластификации

смеси с помощью добавок-лигносульфанатов сопровождается в дальнейшем значительным снижением прочности камня вяжущего как в первые, так и в 28 сутки. Подвижность смеси при наличии в системе пластификаторов на основе поликарбоксилатов практически не изменилась, даже в самой высокой дозировке. Из исследований влияния этих добавок на цементные системы известно, что молекулы поликарбоксилата адсорбируются на формирующихся в начале гидратации новообразованиях, в частности, при твердении портландцемента – на гидросульфоалюминатах. При этом дальнейшее фазообразование приводит к практически полному подавлению пластифицирующего действия поликарбоксилатов за счет «перекрывания» зон стерических эффектов [6, 7]. Предположительно, в случае рассматриваемых хлормagneзиальных композиций низкого пластифицирующего эффекта происходит быстрое формирование в системе гидроксида магния, он обнаруживается через несколько минут после затворения порошка вяжущего [8, 9]. При «проектировании» молекулы поликарбоксилатов разработчики добавок учитывают конкурентные скорости адсорбции добавки и гидратации-фазообразования в системе для того, чтобы обеспечить необходимую продолжительность их действия и, следовательно, сохраняемость подвижности смесей. Очевидно, что для рассматриваемых хлормagneзиальных композиций такие молекулы должны создаваться индивидуально, а имеющиеся в настоящее время добавки, разработанные для портландцемента, неэффективны.

Таким образом, для пластифицирования подходят только добавки на нафталин- или меламинформальдегидной основе.

При рассмотрении результатов по прочности (рис. 1) отмечено повышение прочности при использовании добавок нафталин- и меламинсульфоформальдегидов, что, вероятно, связано с лучшей

формуемостью смесей, благодаря чему образцы получились более однородные и с меньшим количеством макродефектов.



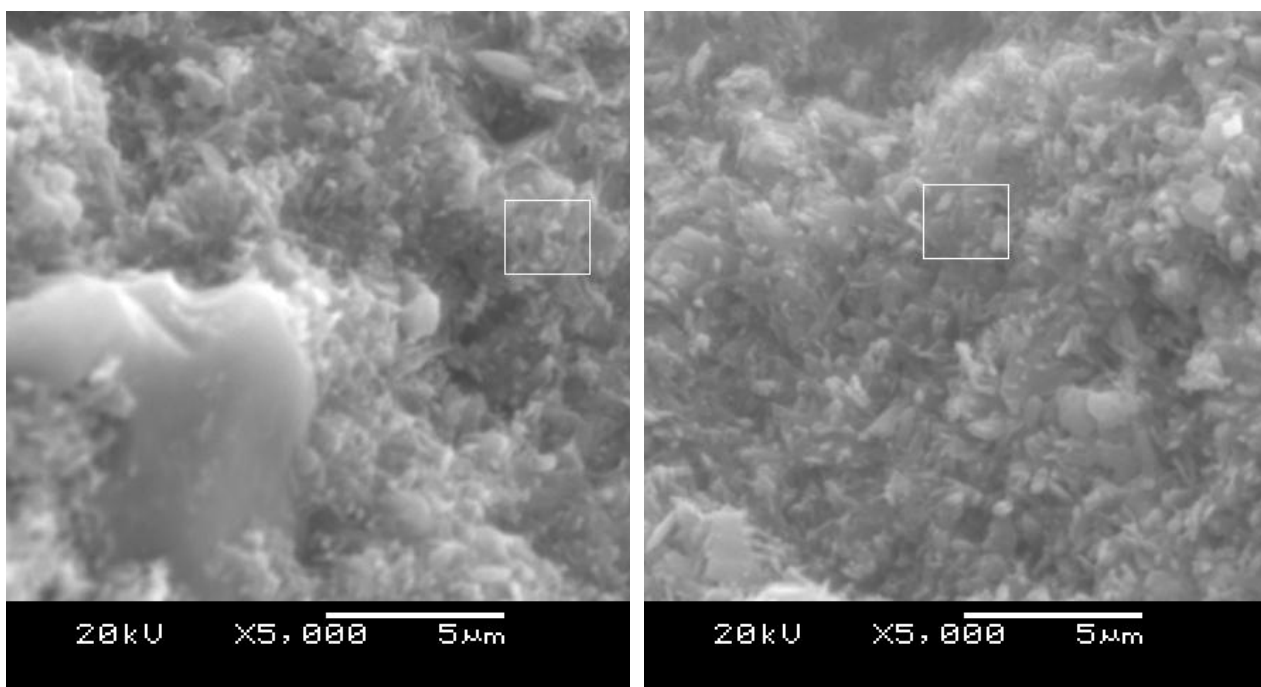
* средние значения прочности для указанного вида добавки

Рис. 1. – Прочность магниального камня при использовании добавок-пластификаторов

Механизм действия пластификаторов на основе нафталин и меламинсульфоформальдегидов традиционно связывают с адсорбцией на гидратных новообразованиях, при этом продолжительность пластифицирующего действия обеспечивается избытком суперпластификатора в жидкой фазе. Образование адсорбционного слоя вокруг частиц хлормagneзиальной композиции приводит к дефлокуляции, изменению электрокинетического потенциала и, как следствие, к увеличению объема дисперсионной среды и сил электростатического отталкивания [31]. Увеличение степени пластифицирования возможно при повышении дозировки добавки, которое, однако может привести к значительному замедлению твердения и набора прочности.

Микроструктурный анализ скола затвердевшего камня вяжущего с добавкой-пластификатором СП-1 на нафталинсульфоформальдегидной основе (рис. 2), показал, что при использовании пластификатора, структура

более однородна, поверхность скола образцов более сглажена и имеет меньше дефектов. Это хорошо коррелирует с предположением о лучшем уплотнении смеси при формовании, что обеспечивает однородность структуры, в т.ч. на микроуровне. По микрофотографиям видно, что форма и размер кристаллитов новообразований после модифицирования не изменяются, но происходит их более тесное срастание, что вероятно благоприятно сказывается на физико-механических свойствах затвердевшего материала [10].



а) без добавки

б) с добавкой СП-1 (1,2 %)

Рис. 3 Характерные микрофотографии скола магнезиального камня в возрасте 28 суток

Выводы

В результате работы выявлено, что добавки на основе лигносульфанатов, хотя и пластифицируют хлормagneзиальные композиции, но имеют побочный эффект существенного снижения прочности. Добавки на поликарбоксилатной основе, разработанные для цементных композиций, неэффективны вероятно из-за значительного превышения скорости

гидратации и фазообразования в системе над скоростью адсорбции добавки. Наиболее эффективное пластифицирование хлормagneзиальных смесей возможно при использовании добавок на нафталин- или меламинаформальдегидной основе, что обеспечивает смесям более высокую однородность и открывает возможность использования не только пластифицирующего, но и водо-редуцирующего эффекта для обеспечения требуемой подвижности смеси при соблюдении точного соотношения вяжущее/соль-затворитель/вода.

Литература

1. Сухие строительные смеси. Бетоны. Материалы и технологии. (Серия «Строитель»): Справочник. М.: Стройинформ, 2007. 828 с.
2. Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Черных Т.Н. и др. Современные суперпластификаторы для бетонов, особенности их применения и эффективность // Строительные материалы. 2016. №11. С. 21-25.
3. Беленцов Ю.А., Вернигорова В.Н., Демьянова В.С. Цементы, бетоны, строительные растворы и смеси. Часть 2: Справочник / под ред. П. Г. Комохова. СПб: НПО «Профессионал», 2009. 612 с.
4. Бирюлева Д.К., Шелихов Н.С., Рахимов Р.З. Доломитовый цемент и его использование для производства строительных материалов // Тезисы докладов 3 академических чтений «Актуальные проблемы строительного материаловедения». Саранск, 1997. С. 117-118.
5. Баранов И.М. Проблемы нормирования свойств магниезиальных вяжущих строительного назначения и их разрешение // Строительные материалы. 2014. №3. С.45-47.
6. Plank J., Dai Z., Zouaoui N., Vlad D. Intercalation of Polycarboxylate Superplasticizers into C3A Hydrate Phases // 8-th CANMET/ACI Int. Conf. on Superplasticizers, SP-239, Sorrento. 2006. P. 201.

7. Falikman V.R. New High Performance Polycarboxilate Superplasticizers based on Derivative Copolymers of Maleinic Acid // 6th International Congress "GLOBAL CONSTRUCTION", Advances in Admixture Technology, Dundee. 2005. pp. 41-46.

8. Вайвад А.Я., Гофман Б.Э., Карлсон К.П. Доломитовые вяжущие вещества. Рига: Изд-во Академии наук Латвийской ССР, 1958. 236 с.

9. Matkovic B. Reaction products in magnesium oxychloride cement pastes system MgO–MgCl₂–H₂O // Journal of the American Ceramic Society. 1977. №60. pp. 504-507.

10. Черных Т.Н., Носов А.В., Крамар Л.Я., Орлов А.А. Влияние морфологии доломитового вяжущего на прочность // Вестник Южно-Уральского государственного университета, серия "Строительство и архитектура". 2014. Выпуск 5. С. 35-40.

References

1. Sukhiye stroitel'n-yye smesi. Betony. Materialy i tekhnologii [Dry building mixtures. Concrete. Materials and technologies]. (Seriya «Stroitel'»): Spravochnik. M.: Stroyinform, 2007. 828 p.

2. Kramar L.YA., Trofimov B.YA., Chernykh T.N. Stroitel'n-yye materialy. 2016. №11. Pp. 21-25.

3. Belentsov YU.A., Vernigorova V.N., Dem'yanova V.S. Tsementy, betony, stroitel'nye rastvory i smesi. Chast' 2: Spravochnik. [Cements, concretes, mortars and mixtures. Part 2: Manual]. Pod red. P. G. Komokhova. SPb.: NPO «Professional», 2009. 612 p.

4. Biryuleva D.K., Shelikhov N.S., Rakhimov R.Z. Tezisy dokladov 3 akademicheskikh chteniy «Aktual'n-yye problemy stroitel'nogo materialovedeniya». Saransk, 1997. Pp. 117-118.

5. Baranov I.M. Stroitel'nye materialy. 2014. №3. Pp. 45-47.



6. Plank J., Dai Z., Zouaoui N., Vlad D. 8-th CANMET/ACI Int. Conf. on Superplasticizers, SP-239, Sorrento. 2006. p. 201.
7. Falikman V.R. 6TM International Congress "GLOBAL CONSTRUCTION", Advances in Admixture Technology, Dundee. 2005. Pp. 41-46.
8. Vayvad A.YA., Gofman B.E., Karlson K.P. Dolomitovyye vyazhushchiye veshchestva. [Dolomite binders]. Riga: Izd-vo Akademii nauk Latviyskoy SSR, 1958. 236 p.
9. Matkovic B. Journal of the American Ceramic Society. 1977. №60. Pp. 504-507.
10. Chernykh T.N., Nosov A.V., Kramar L.YA., Orlov A.A. Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta, seriya "Stroitel'stvo i arkhitektura". 2014. Vypusk 5. S. 35-40.