

УДК 691.54

**Ю.В. Устинова, А.Е. Насонова, Т.П. Никифорова, В.В. Козлов**  
 ФБГОУ ВПО «МГСУ»

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАУСТИЧЕСКОГО МАГНЕЗИТА С ДОБАВКОЙ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

Показано, что использование сухой смеси на основе каустического магнезита с добавлением микрокремнезема позволяет получить вяжущее, образующее прочный водостойкий искусственный камень. Приведены результаты исследования полученного искусственного камня методом ИК-Фурье спектроскопии. Предположено взаимодействие между оксидом магния и микрокремнеземом как между кислотным и основным оксидами.

**Ключевые слова:** магнезиальные вяжущие, водостойкость, прочность, микрокремнезем, добавка, сухая смесь, ИК-Фурье спектроскопия, воздушное твердение, гидравлическое твердение.

Магнезиальные вяжущие способны образовывать прочный искусственный камень и имеют определенные преимущества перед портландцементом, главными из которых являются незначительная усадка при твердении, что позволяет выполнить покрытие полов большой площади без усадочных швов; высокая твердость, износостойкость и ударная прочность затвердевшего магнезиального камня; высокие адгезионные свойства, что позволяет укладывать бетоны практически на любую поверхность и работать с любыми наполнителями; термостойкость и негорючесть. Кроме указанных преимуществ следует отметить то, что магнезиальные вяжущие относятся к быстротвердеющим вяжущим. Их прочность через сутки твердения достигает 35...50 %, а через 7 сут — 60...90 % от конечной прочности. Сроки схватывания у них несколько короче, чем у портландцемента. Начало схватывания — не ранее 20 мин, а конец — не позднее 6 ч от момента затворения.

Однако основным недостатком магнезиальных вяжущих является их низкая водостойкость, что позволяет использовать их только в условиях, исключающих попадание влаги. В связи с этим на кафедре общей химии Московского государственного строительного университета в течение ряда лет проводятся исследования по повышению водостойкости изделий на основе каустического магнезита [1—3].

Особенностью магнезиальных вяжущих является то, что в отличие от других вяжущих веществ для их затворения используются растворы солей, а не вода. Наиболее часто для затворения магнезиальных вяжущих применяется шестиводный хлорид магния, называемый иначе бишофит.

Следует отметить, что использование в качестве затворителя солевого раствора имеет ряд недостатков. Для полного растворения соли требуется определенное время. При этом включения нерастворенного хлорида магния снижают прочность магнезиального камня и существенно понижают его водостойкость. Сам шестиводный хлорид магния является гигроскопичным веществом, его масса может меняться на 15...20 % в зависимости от влажности воздуха, что затрудняет расчеты при приготовлении смесей.

Некоторые исследователи пытаются ликвидировать эти недостатки. В частности, в [4] каустический магнезит предлагается затворять водой, подвергнутой воздействию электрических импульсов. Однако удовлетворительный результат пока не получен.

Для решения данных задач нами было решено исследовать добавку микрокремнезема. Микрокремнезем является побочным продуктом производства кремния и ферросплавов (именно побочным продуктом, а не отходом, как неверно тракту-

ют некоторые источники). Он представляет собой особо тонкий порошок диоксида кремния, размер частиц в котором от 0,1 до 0,2 мкм (т.е. порядка 100 нм). Удельная площадь поверхности – от 15 до 20 тыс. м<sup>2</sup> на кг [5].

Для портландцемента микрокремнезем является добавкой полифункционального действия. Он увеличивает прочностные характеристики, водонепроницаемость бетона, его водостойкость и стойкость к коррозии. Данное улучшение свойств связывают с реакцией между портландитом (гидроксидом кальция), образующимся при затворении портландцемента, и кислотным оксидом кремния с последующим формированием структуры  $\text{Ca} - \text{SiO}_3 - \text{H}$  [6].

В связи с тем что магний является химическим аналогом кальция, было предположено, что микрокремнезем должен будет схожим образом взаимодействовать и с магниальным цементом. Более того, так как взаимодействие между портландитом и микрокремнеземом является, по существу, кислотно-основным взаимодействием, исключается необходимость применять добавки, понижающие pH исследуемого вяжущего (такой добавкой является бишофит или сульфат магния).

Согласно [6], прочность искусственного камня на основе магниального цемента придают цепочечные структуры –  $\text{Mg} - \text{O} - \text{Mg} - \text{O} -$ , для образования которых следует понижать pH среды, и их структурирования наличие октаэдрических структур оксохлорида магния. Было предположено, что образующиеся полисиликаты магния будут выполнять структурообразующую функцию.

Для подтверждения указанного предположения была приготовлена сухая смесь, состоящая из 6 частей (по массе) каустического магнезита марки ПМК-75 и 1 части микрокремнезема. Данное соотношение было взято в соответствии с данными [7] о количестве микрокремнезема, используемого в качестве добавки к портландцементу. Данная смесь подвергалась механоактивации, затворялась водой, из полученного теста формировались образцы размером 50×50×10 мм. Затем часть образцов высушивалась в нормальных температурно-влажностных условиях, а часть была погружена в сосуд с водой.

Далее через 10 дней твердения была измерена прочность полученных образцов. Высушенные на воздухе образцы были подвергнуты водонасыщению. Была измерена прочность водонасыщенных образцов. Данные о прочности приведены в таблице.

Прочность образцов в сухом и водонасыщенном состоянии

Состав образца	Прочность, МПа			
	Воздушное твердение		Гидравлическое твердение	
	Сухой	Водонасыщенный	Сухой	Водонасыщенный
5 частей каустического магнезита + 1 часть микрокремнезема	10,0	21,0	11,5	12,0
5 частей каустического магнезита + 0,1 части микрокремнезема	9,0	Рассыпается	Не твердеет	Рассыпается

Очевидно, что повышение прочности образцов при контакте с водой можно объяснить образованием нерастворимой кремниевой кислоты, которая коагулирует поровое пространство искусственного магниального камня. При этом возможно и химическое взаимодействие между основным и кислотным оксидами.

Для того, чтобы оценить характер взаимодействия, были проведены исследования образцов, твердевших на воздухе и твердевших в воде, методом ИК-Фурье спектроскопии на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet iN10 в виде таблеток с KBr в интервале 4000...400 см<sup>-1</sup>. Полученные спектры приведены на рис. 1 и 2.

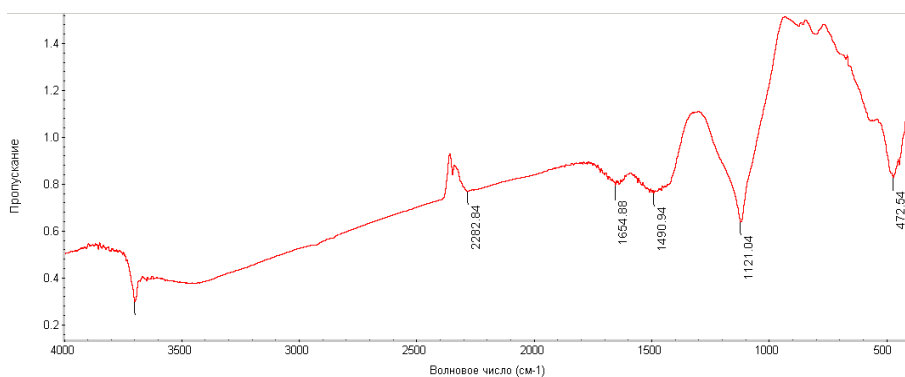


Рис. 1. ИК-спектр пропускания магнезиального камня воздушного твердения

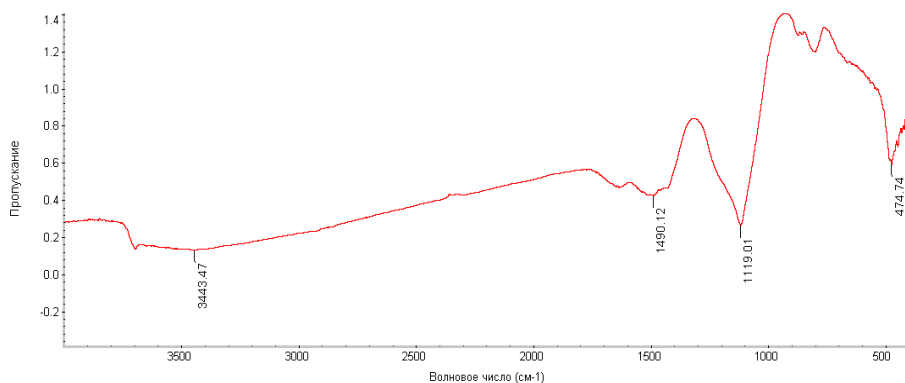


Рис. 2. ИК-спектр пропускания магнезиального камня гидравлического твердения

Данные спектры были интерпретированы с учетом предполагаемого химического взаимодействия с образованием соединения типа диопсида  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ .

Колебания в области  $1100\text{...}400\text{ см}^{-1}$  относят к области валентных колебаний Si-O и Si – O – Me. В этой области наблюдается характерный пик в интервале  $1121\text{...}1119\text{ см}^{-1}$ , который можно отнести к колебаниям связей Si – O – Si и пик в интервале  $474\text{...}472\text{ см}^{-1}$ , характерный для валентных колебаний Si – O – Mg.

Область  $3700\text{...}3000\text{ см}^{-1}$  считается областью валентных колебаний группы OH, в области  $1650\text{...}1600\text{ см}^{-1}$  — областью деформационных колебаний OH-группы.

На ИК-спектре образца, подвергнутого гидравлическому твердению, наблюдается пик при  $3712\text{ см}^{-1}$ , который, согласно литературным данным, относится к колебаниям гидроксильных групп вблизи иона  $\text{Mg}^{2+}$ , а пик при  $1654\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям гидроксильных групп.

Столь хорошая корреляция полученных ИК-спектров с данными [8] позволяет предположить химическое взаимодействие между оксидами магния и кремния.

**Выводы.** 1. Предложен состав сухой смеси на основе каустического магнезита, который можно затворять водой и подвергать гидравлическому твердению.

2. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что происходит химическое взаимодействие между каустическим магнезитом и микрокремнеземом.

#### Библиографический список

1. Исследование взаимодействия каустического магнезита с добавкой хризотил-асбеста / Ю.В. Устинова, Т.П. Никифорова, В.В. Козлов, А.Е. Насонова // Вестник МГСУ. 2011. № 4. С. 69—173.

2. Устинова Ю.В., Насонова А.Е., Козлов В.В. Повышение водостойкости магнезиальных вяжущих // Вестник МГСУ. 2010. № 4. Т. 3. С. 123—127.

3. Экологические аспекты применения и эксплуатации конструкций на основе стекло-магнезиевого листа / В.И. Сидоров, Е.И. Тупикин, Н.И. Малявский и др. // Экология урбанизированных территорий. 2009. №4. С. 65—68.

4. Нефедьев А.П. Регулирование процессов твердения магнезиального вяжущего // Сборник научных трудов студентов России. Режим обращения: [http // www.cs-alternativa.ru/text/1954](http://www.cs-alternativa.ru/text/1954). Дата обращения: 19.02.2012.

5. Des King. Microsilica in Concrete // Concrete Masonry. Hong Kong Concrete Repair Association. Режим доступа: [http // www.hkcr.com.hk/tech\\_mason\\_00\\_2.htm](http://www.hkcr.com.hk/tech_mason_00_2.htm). Дата обращения: 19.02.2012.

6. B. Tooper, L. Carz. Structure and Formation of Magnesium Oxychloride Sorel Cements // Nature 211. 02 July 1966. P. 64—66.

7. Пустовгар А.П. Эффективность добавок микрокремнезема при модификации бетона // СтройПРОФИль. 2005. № 8. Режим доступа: [http // stroypofile.com/archive/1980](http://stroyprofile.com/archive/1980). Дата обращения: 19.02.2012.

8. Шишелова Т.И., Созинова Т.В., Коновалова А.Н. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах. М. : Академия Естествознания, 2010.

*Поступила в редакцию в феврале 2012 г.*

Об авторах: Устинова Юлия Валерьевна — кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры общей химии, ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»), 129337, Москва, Ярославское шоссе, д. 26, 8 (499) 183-32-92, [UstinovaUV@mgsu.ru](mailto:UstinovaUV@mgsu.ru);

Насонова Алла Евгеньевна — аспирант кафедры общей химии, ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»), 129337, Москва, Ярославское шоссе, д. 26, 8 (499) 183-32-92, [printpm@mail.ru](mailto:printpm@mail.ru);

Никифорова Тамара Павловна — кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры общей химии, ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»), 129337, Москва, Ярославское шоссе, д. 26, 8 (499) 183-32-92;

Козлов Валерий Васильевич — доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных материалов, ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»), 129337, Москва, Ярославское шоссе, д. 26, 8 (499) 183-32-92.

Для цитирования: Исследование взаимодействия каустического магнезита с добавкой микрокремнезема / Ю.В. Устинова, А.Е. Насонова, Т.П. Никифорова, В.В. Козлов // Вестник МГСУ. 2012. № 3. С. 100—104.

**Yu.V. Ustinova, A.E. Nasonova, T.P. Nikiforova, V.V. Kozlov**

#### RESEARCH OF INTERACTION BETWEEN CAUSTIC MAGNESITE AND A MICROSILICA ADDITIVE

The authors argue that a dry mixture composed of caustic magnesite and a microsilica additive represents a binding material which contributes to formation of a durable and water resistant artificial stone. The results of the research of the artificial stone performed through the application of the Fourier IR spectroscopy method are provided. Interaction between magnesium oxide (MgO) as the basic oxide and microsilica as an acidic oxide is proposed. This interaction makes it possible to add water to Sorel cement instead of the magnesium chloride (MgCl<sub>2</sub>) solution.

Compressive strength of the dry mix containing 10 % of microsilica has been measured. In the event of hydraulic hardening, the compressive strength of the dry mix is 11.5 MPa, while the compressive strength of the water-saturated mix is equal to 12.0 MPa. In the aftermath of the air-setting procedure, the compressive strength of the dry mix is 10.0 MPa, while the compressive strength of the water-saturated mix is 21.0 MPa. The IR spectra of the specimen exhibit vibrations at 1100–400 cm<sup>-1</sup> that correspond to the area of Si–O and Si–O–Me stretching vibrations, a peak at 1121–1119 cm<sup>-1</sup> that can be assigned to Si–O–Si bond vibrations, and a peak at 474–472 char-

acteristic of Si–O–Mg stretching vibrations. The areas of 3700–3000 cm<sup>-1</sup> and 1650–1600 cm<sup>-1</sup> are assigned to stretching and deformational vibrations of OH groups, respectively.

**Key words:** magnesium binding materials, water resistance, strength, microsilica, additive, dry mixture, Fourier-transform IR spectroscopy, air-setting, hydraulic hardening.

#### References

1. Ustinova Yu.V., Nikiforova T.P., Kozlov V.V., Nasonova A.E. *Issledovanie vzaimodeystviya kausticheskogo magnezita s dobavkoy khrizotil-asbesta* [Research of Interaction between Caustic Magnesite and the Chrysotile-Asbestos Additive]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering], 2011, Issue 4, pp. 169 - 173.
2. Ustinova Yu.V., Nasonova A.E., Kozlov V.V. *Povyshenie vodostoykosti magnezial'nykh vyazhushchikh* [Improvement of Water Resistance of Magnesia-based Binders]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering], 2010, Issue 4, v. 3. pp. 123—127.
3. Sidorov V.I., Tupikin E.I., Malyavskiy N.I., Ustinova Yu.V., Platonova E.E. *Ekologicheskie aspekty primeneniya i ekspluatatsii konstruktivnykh na osnove steklomagnievogo lista* [Environmental Aspects of Application and Maintenance of Structures of a Glass-Magnesium Sheet]. *Jekologiya urbanizirovannykh territorij* [Ecology of Urban Lands], 2009, Issue 4, pp. 65—68.
4. Nefed'ev A.P. *Regulirovanie protsessov tverdeniya magnezial'nogo vyazhushchego* [Regulation of Processes of Hardening of Magnesium Binding Materials]. Collection of research papers of Russian students, available at: [http // www.cs-alternativa.ru/text/1954](http://www.cs-alternativa.ru/text/1954). Date of access: February 19, 2012.
5. Des King. *Microsilica in Concrete*. Concrete Masonry. Hong Kong Concrete Repair Association. Available at: [http://www.hkcr.com.hk/tech\\_mason\\_00\\_2.htm](http://www.hkcr.com.hk/tech_mason_00_2.htm). Date of access: February 19, 2012.
6. B. Tooper, L. Cartz. *Structure and Formation of Magnesium Oxychloride Sorel Cements*. *Nature* 211, July 2, 1966. pp. 64—66.
7. Pustovgar A.P. *Effektivnost' dobavok mikrokremszema pri modifikatsii betona* [Efficiency of Microsilica Additives Introduced into the Concrete]. *StroyPROFIL'* [Building Profile]. 2005, Issue 8, available at: [http // stroyprofile.com/archive/1980](http://stroyprofile.com/archive/1980). Date of access: February 19, 2012.
8. Shishelova T.I., Sozinova T.V., Konovalova A.N. *Praktikum po spektroskopii. Voda v mineralakh*. [Workshop in Spectroscopy. Water in Minerals]. Moscow, *Akademiya estestvoznaniya* [Academy of Nature Studies], 2010.

About the authors: **Ustinova Yuliya Valer'evna** — Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Department of General Chemistry, **Moscow State University of Civil Engineering (MSUCE)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russia; e-mail: [UstinovaUV@mgsu.ru](mailto:UstinovaUV@mgsu.ru); phone: 8 (499) 183-32-92;

**Nasonova Alla Evgen'evna** — post-graduate student, Department of General Chemistry, **Moscow State University of Civil Engineering (MSUCE)**, 26, Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russia; e-mail: [printepm@mail.ru](mailto:printepm@mail.ru); phone: 8 (499) 183-32-92;

**Nikiforova Tamara Pavlovna** — Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Department of General Chemistry, **Moscow State University of Civil Engineering (MSUCE)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russia; phone: 8 (499) 183-32-92;

**Kozlov Valeriy Vasil'evich** — Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of General Chemistry, **Moscow State University of Civil Engineering (MSUCE)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russia; phone: 8 (499) 183-32-92.

For citation: Ustinova Yu.V., Nasonova A.E., Nikiforova T.P., Kozlov V.V. *Issledovanie vzaimodeystviya kausticheskogo magnezita s dobavkoy mikrokremszema* [Research of Interaction between Caustic Magnesite and a Microsilica Additive]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering], 2012, no. 3, pp. 100—104.