

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДО- И ЖАРОСТОЙКОСТИ МАГНИЙФОСФАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

А.А. Орлов

В статье рассмотрены перспективы получения жаростойких материалов на основе серпентиновых пород (побочный продукт добычи асбеста) и факторы этому препятствующие. В разделе методы исследования и материалы описаны методики, использованные в работе и свойства материалов. Оценены влияние концентрации ортофосфорной кислоты на прочность, водостойкость и жаростойкость магнийфосфатных цементов, сырьем для которых являются природные силикаты магния. Выявлены концентрации кислоты, обеспечивающие максимальные пределы прочности при изгибе и сжатии. Определена стойкость разработанного материала к воздействию высоких температур и его водостойкость. Определен фазовый состав, полученного материала и установлено, что в исследуемых композициях полностью отсутствует выделение вредных газов при нагреве. Показана перспективность научного направления и исследований в данной области.

Ключевые слова: природные силикаты магния, ортофосфорная кислота, магнийфосфатный цемент, жаростойкость, водостойкость, дифференциально термический анализ, безобжиговый цемент.

Введение

Широко известно, что магнийфосфатные цементы обладают уникальным сочетанием свойств: достаточно высокой прочностью (более 10 МПа), жаростойкостью (остаточная прочность после 800 °С не менее 70 %) при повышенной водостойкости (более 0,7 по коэффициенту размягчения), что позволяет использовать их для различных целей [1, 2, 3, 4, 5, 6]. В частности, в строительстве такие материалы перспективны для использования в помещениях с высокой и переменной влажностью, организации пожарных

выходов и огнезащиты несущих конструкций [7]. Однако магнийфосфатному цементу, как представителю вяжущих веществ, полученных обжигом [8], присущ основной недостаток, связанный с высокой стоимостью, что делает актуальным вопрос получения безобжиговых вяжущих систем. К технологической проблеме магнийфосфатных цементов относится быстрое схватывание при использовании активного оксида магния, который практически мгновенно реагирует с ортофосфорной кислотой с выделением большого количества тепла, разогревая смесь выше 100 °С, при этом скорость реакции существенно превышает скорость структурообразования, что сильно осложняет получение магнийфосфатных изделий [9, 10, 11]. Одним из способов решения этих проблем является использование необожженных магнезиальных пород [12, 13, 14]. При этом брусит, магнезит и доломит также взаимодействуют с ортофосфорной кислотой очень быстро, с выделением большого количества тепла и газов (водяного пара или углекислого газа), что препятствует получению на их основе материала [15]. Приемлемой скоростью реакции обладают композиции на основе природных магнезиальных силикатов, что сделало их композиции с ортофосфорной кислотой объектом данного исследования.

Цель исследования

Определение возможности использования природных силикатов магния для получения материалов, обладающих высокими жаро- и водостойкостью.

Материалы и методы

В работе использовали ортофосфорную кислоту 70 % концентрации (ГОСТ 6552-80 «Кислота ортофосфорная. Технические условия») производства ОАО «ВитаХим Екатеринбург», которую разбавляли водой до требуемой концентрации.

В качестве минерального порошка в вяжущей композиции использовали тонкоизмельченный серпентин Кiemбаевского месторождения (основной минерал серпентин с примесью брусита), который является побочным продуктом добычи асбеста и представляет собой порошок серого цвета с тонкостью помола по остатку на сите № 02 от 8 до 10 % [16, 17, 18].

Методы испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1

Методы испытаний

Вид испытаний	Метод испытаний
Нормальная густота, сроки схватывания, равномерность изменения объема, прочность при изгибе и сжатии	ТУ 5744-001-60779432-2009
Жаростойкость	ГОСТ 20910-90
Водостойкость	ГОСТ 310.3
Дифференциально термический анализ (ДТА)	на дериватографе "Luxx STA 409"

Результаты

Для достижения поставленной цели был спланирован эксперимент, варьируемый фактор – концентрация ортофосфорной кислоты. В измельченный серпентин вливали ортофосфорную кислоту требуемой концентрации, тщательно перемешивали в течение 3 минут, из полученных смесей нормальной густоты изготавливали образцы-кубы 7x7x7 см, у которых определяли: предел прочности при изгибе и сжатии в различные сроки нормального твердения, жаро- и водостойкость в 28 суток (по ГОСТ 20910-90. Бетоны жаростойкие. Технические условия). Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

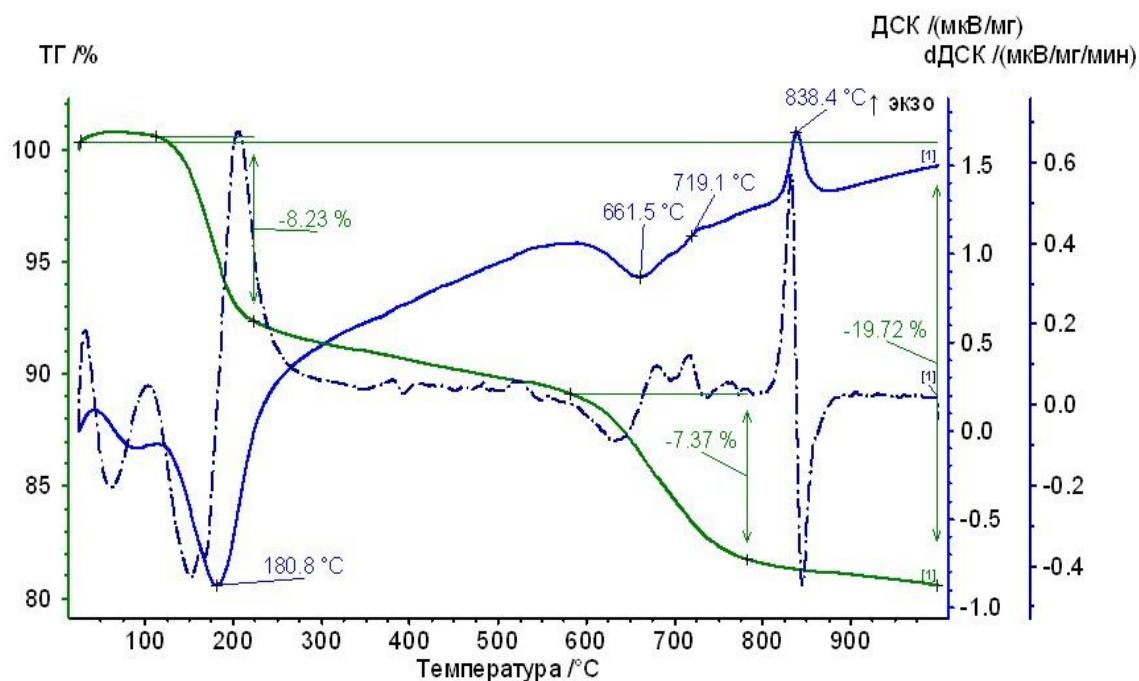
Сводная таблица результатов испытаний

Свойства		Серпентин + ОФК ... концентрации			
		30 %	40 %	50 %	60 %
Нормальная густота, %		46,0	52,0	52,0	55,0
Начало схватывания, мин		42	52	64	290
Конец схватывания, мин		116	147	206	более суток
Предел прочности, МПа	3 сут.	3,20	3,10	8,37	0
	7 сут.	4,0	4,22	9,74	15,28
	28 сут.	5,22	5,91	16,67	29,94
Коэффициент водостойкости		0,85	0,82	0,86	0,87
Остаточная прочность, %		36,4	-15,4	-26,8	-34,2

Анализируя данные, представленные в таблице 2, можно сделать вывод, что серпентин и ортофосфорная кислота способны в результате взаимодействия образовывать прочный камень. При этом, пределы прочности при сжатии и изгибе возрастают с ростом концентрации кислоты, по видимому, это связано с увеличением полноты протекания реакции. При высоких концентрациях кислоты, камень имеет высокую прочность, что позволит получать на его основе конструкционные материалы. Коэффициент водостойкости всех полученных композиций выше 0,8, что характеризует их как водостойкие. С изменением концентрации ортофосфорной кислоты, водостойкость материалов практически не изменяется.

После определения жаростойкости образцы всех составов, кроме 60 % имеют остаточную прочность более 70 %, что соответствует марке И8 (по ГОСТ 20910-90. Бетоны жаростойкие. Технические условия). Таким образом, при затворении серпентина ортофосфорной кислотой можно получить прочный жаростойкий материал, что связано с формированием камня из фосфатов магния. Однако с увеличением концентрации кислоты прочность и жаростойкость снижаются, что связано с фазовым составом

получаемых образцов: наибольшей стабильностью при высоких температурах обладают однозамещенные фосфаты магния MgH_2PO_4 , которые образуются при низком содержании кислоты в смеси. Тогда как при высоких плотностях кислоты (соответственно низком $pH = 6-8$) образуются дву- и трехзамещенные фосфаты ($MgHPO_4$ и $Mg_3(PO_4)_2$), обладающие низкой термостойкостью [18, 19]. Что подтверждается результатами термического анализа (рис.).



Дериватограмма композиции «серпентин + ОФК 30 % концентрации»
28 суток твердения

На приведенной дериватограмме серпентин-фосфатного камня присутствуют эффекты однозамещенного фосфата магния $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, который полностью дегидратирует при 190 °C с образованием пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$; при 660 – 680 °C происходит выделение химически связанной воды и разрушение кристаллической решетки серпентина, что свидетельствует о том, что кислота полностью реагирует и ее недостаточно для полного взаимодействия с серпентином. Пик при 719,1 °C соответствует кристаллизации пирофосфата магния из аморфной фазы, а при 834,4 °C кристаллизации форстерита [20].

При этом серпентин-фосфатный камень на всём интервале температур до 1000 °C теряет только воду. Это означает, что в исследуемых композициях полностью отсутствует выделение вредных газов при нагреве.

Вывод

В ходе работы установлено, что на основе серпентина и ортофосфорной кислоты можно получить прочный, водо- и жаростойкий строительный материал. Для получения такого материала перспективно использовать побочные продукты промышленности, что снижает себестоимость конечного продукта, благоприятно сказывается на экологической обстановке. Единственным технологическим переделом для обеспечения реакции между серпентином и кислотой является помол. Исследования показали перспективность научного направления и исследований в данной области.

Библиографический список

1. Biwan Xu, Hongyan Ma, Zongjin Li Influence of magnesia-to-phosphate molar ratio on microstructures, mechanical properties and thermal conductivity of magnesium potassium phosphate cement paste with large water-to-solid ratio // *Cement and Concrete Research*. – 2015. Vol, 68, Pp. 1–9.
2. Hongyan Ma, Biwan Xu, Zongjin Li Magnesium potassium phosphate cement paste: Degree of reaction, porosity and pore structure // *Cement and Concrete Research*. – 2014. Vol. 65. Ph. 96–104.
3. Yue Lia, Jia Sun, Bing Chen Experimental study of magnesia and M/P ratio influencing properties of magnesium phosphate cement // *Cement and Concrete Research*. – 2014. Vol. 65. Ph. 177–183.
4. Ma, Hongyan, et al. Effects of water content, magnesia-to-phosphate molar ratio and age on pore structure, strength and permeability of magnesium potassium phosphate cement paste. *Materials & Design* 64 (2014). Pp. 497–502.
5. Крамар, Л.Я. Магнезиальные вяжущие из природного сырья. Монография / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, А.А. Орлов и др. – М.: Изд-во «Перо», 2012. – 147 с.
6. Хлыстов А.И. Получение эффективных огнеупорных футеровочных материалов на основе отходов производства / А.И. Хлыстов, А.В. Божко, С.В. Соколова, Р.Т. Рязов // *Успехи современного естествознания*. – 2004. – № 2 – С. 131–133
7. S.S. Seehra, Ms., Saroj Gupta, Satander Kumar Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavements – characterisation and durability aspects // *Cement and Concrete Research*. – 1993. Vol. 23, Is. 2. Pp. 254–266.
8. Alberto Viani, Alessandro F. Gualtieri Preparation of magnesium phosphate cement by recycling the product of thermal transformation of asbestos containing wastes // *Cement and Concrete Research*. – 2014. Vol. 58. Pp. 56–66.
9. Deng Dehua The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement // *Cement and Concrete Research*. – 2003. Vol. 33. Is. 9. Pp. 1311–1317.
10. Аксельрод, Л.М. Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии / Л.М. Аксельрод // *Новые огнеупоры*. – 2011. – № 3. – С. 106–119.

11. Alberto Viani, Marta Pérez-Estébanez, Simone Pollastri, Alessandro Francesco Gualtieri In situ synchrotron powder diffraction study of the setting reaction kinetics of magnesium-potassium phosphate cements // *Cement and Concrete Research*. – 2016. Vol. 79. Pp. 344–352.

12. Чернова, Е.А. К вопросу о применении фосфатных связующих в композициях с карбонатсодержащими отходами промышленности / Е.А. Чернова // XVII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 480 с.

13. Нурбатуров, К.А. Эффективный способ поризации силикатных систем для производства теплоизоляционных жаростойких материалов / К.А. Нурбатуров, А.А. Родионова, В.А. Югай, А.В. Кан // *Известия научно-технического общества «КАХАК»*. – 2007. – № 1(16). – С. 102.

14. D.A. Hall, R. Stevens, B. El-Jazairi The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia–phosphate cement mortar // *Cement and Concrete Research*. – 2001. Vol. 31, Is. 3. Pp. 455–465.

15. Соколова, С.В. Влияние структурно-энергетических характеристик гидро-оксидов металлов на их химическое связывание с ортофосфорной кислотой с целью получения фосфатных связующих для жаростойких бетонов / С.В. Соколова // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2004. – № 9. – С. 29–31.

16. Минералы. Справочник. Силикаты со структурой, переходной от цепочечной к слоистой. Слоистые силикаты (каолиновые минералы, серпентины, пиррофиллит, тальк, слюды). Т. 4. Вып. 1. – М.: Наука, 1992. – 599 с.

17. Крамар, Л.Я. Применение серпентиновых отходов добычи хризотил-асбеста в производстве строительных материалов / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, А.А. Орлов, В.В. Прокофьева // *Сухие строительные смеси*. – М.: Композит XXI век, 2011. – С. 14–16.

18. Крашенинников, О.Н. Жаростойкие магнезиальные бетоны из сырья Кольского полуострова / О.Н. Крашенинников, О.Н. Гришин, С.В. Бастрыгина, О.А. Белогурова // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2004. – № 35. – С. 2–9.

19. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы / Л.Г. Судакас. – СПб.: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.

20. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. Учеб. пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

[К содержанию](#)