

05.23.05

Н&8

На правах рукописи



Нуждин Сергей Владимирович

**КОМПЛЕКСНО МОДИФИЦИРОВАННОЕ МАГНЕЗИАЛЬНОЕ
ВЯЖУЩЕЕ И БЕТОНЫ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск – 2006

Работа выполнена на кафедре «Строительные материалы» ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет».

Научный руководитель – кандидат технических наук, доцент
Крамар Людмила Яковлевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Чернов Алексей Николаевич

кандидат технических наук
Вахтомин Владимир Леонидович

Ведущая организация – ООО «УралНИИстром», г. Челябинск

Защита состоится « 21 » декабря 2006 года в 14:00 на заседании диссертационного совета ДМ 212.298.08 при ГОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.Л. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, главный корпус, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Автореферат разослан « 20 » ноября 2006 года.

Отзыв на автореферат (2 экз.), заверенный печатью учреждения, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76, диссертационный совет ДМ 212.298.08, ЮУрГУ.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., проф., советник РААСН

Б.Я. Трофимов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В современном строительстве существует потребность в материалах с повышенными эксплуатационными характеристиками и специальными свойствами, присутствие которых на рынке ограничено. Создававшийся в настоящее время дефицит вяжущих требует расширения их номенклатуры, а также активного использования побочных продуктов промышленных производств. При этом обеспечивается экономия природных ресурсов, снижение энергозатрат на производство и отрицательных воздействий на человека и окружающую среду. Одним из материалов, позволяющих получать строительные изделия с особыми свойствами, является магнезиальное вяжущее.

Известно, что изделия на магнезиальных вяжущих обладают быстрым набором прочности при сжатии (через 1 сутки воздушного твердения прочность достигает 35 МПа, а к 7 суткам – более 90 % от конечной), высокой конечной прочностью (обычно не менее 50 МПа), низкой истираемостью, отсутствием искрения, экологической безопасностью, биостойкостью, декоративными качествами, что должно обеспечить широкое применение для устройства полов и разного рода отделочных и декоративных работ.

В России магнезиальное вяжущее для строительства не производят, оно представлено порошком магнезитовым каустическим ПМК-75, поставляемым ОАО «Комбинат Магнезит» г. Сатка (Челябинская область). Это побочный продукт огнеупорной промышленности – пыль с электрофильтров печей обжига магнезита в периклаз. Изделия на основе данного продукта отличаются пониженной водостойкостью и в ряде случаев характеризуются склонностью к растрескиванию при эксплуатации, что является основными факторами, ограничивающими использование каустического магнезита в строительстве.

Разработка на основе ПМК-75 водостойких, не склонных к растрескиванию изделий позволит снизить дефицит вяжущих в регионе, расширить их сырьевую базу, ассортимент изделий и область использования.

Представленная тематика исследований была поддержана Правительством Челябинской области в рамках «Конкурса исследовательских проектов 2005 года».

Целью диссертационной работы является разработка водостойкого, не склонного к растрескиванию при твердении магнезиального вяжущего на основе побочного продукта ОАО «Комбинат Магнезит» ПМК-75.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи:**

1. Выявить причины низкой водостойкости магнезиального камня.
2. Разработать способ модификации магнезиального вяжущего с целью повышения водостойкости.
3. Исследовать влияние модификаторов на фазовый состав и структуру магнезиального камня и определить их взаимосвязь с водостойкостью.

4. Изучить причины растрескивания изделий на основе применяемого магнезиального вяжущего.

5. Установить влияние модифицирования затворителя для ПМК-75 на склонность вяжущего к растрескиванию и оценить взаимосвязь между формирующейся структурой искусственного камня и его стабильностью.

6. Исследовать свойства бетонов на основе полученного водостойкого и не склонного к растрескиванию магнезиального вяжущего.

Научная новизна работы:

1. Предложен комплексный подход к вопросу модифицирования как каустического магнезита марки ПМК-75, так и затворителя – водного раствора хлорида магния, обеспечивающий создание водостойкой, стабильной структуры магнезиального камня с демпфирующим компонентом.

2. Сформулирован принцип получения водостойкого магнезиального камня, заключающийся в модифицировании магнезиального вяжущего комплексом тонкодисперсных минеральных добавок и использовании затворителя с плотностью 1,24 г/см³, с целью формирования структуры из оксигидрохлоридов и гидросиликатов магния.

3. Разработан способ активации пережога оксида магния в магнезиальном вяжущем введением в затворитель хлоридов с активными катионами Na⁺ и K⁺, основанный на ускорении гидратации пережога в ранние сроки твердения и создании слабозакристаллизованного структурного компонента магнезиального камня стойкого к растрескиванию.

4. Установлен характер фазовых превращений и особенности структурообразования при твердении композиции на основе модифицированного магнезиального вяжущего; показано, что в течение первых 7 суток добавки хлоридов натрия и калия ускоряют гидратацию пережога MgO и сдерживают кристаллизацию гидратных фаз, при этом снижается содержание Mg(OH)₂, повышающего гигроскопичность, деформации и склонность к растрескиванию магнезиального камня.

5. На модифицированном магнезиальном вяжущем определена технология тяжелых бетонов разного назначения с повышенной прочностью, водостойкостью и низкой истираемостью.

Практическая значимость работы заключается в обосновании способов модифицирования как каустического магнезита, так и применяемого затворителя.

Показано, что из побочного продукта производства магнезиальных огнеупоров путем модифицирования можно получать водостойкий, не склонный к растрескиванию искусственный камень.

Получен патент № 2238251 «Композиция на основе магнезиального вяжущего» и положительное решение по заявке № 2005123934/03 (02694) «Композиция на основе магнезиального вяжущего».

Составлены технические условия на разработанное модифицированное магнезиальное вяжущее.

Получены бетоны на модифицированном магнезиальном вяжущем, отличающиеся высокими технологическими и физико-механическими свойствами.

Автор защищает:

1. Способ модификации магнезиального вяжущего комплексом тонкодисперсных минеральных добавок, что обеспечивает получение водостойкого магнезиального камня.
2. Композицию на основе водостойкого магнезиального вяжущего и модифицированного комплексом хлоридных добавок-активаторов затворителя, позволяющую получать водостойкий, не склонный к растрескиванию магнезиальный камень.
3. Установленные закономерности физико-химических процессов твердения, структурообразования и формирования свойств модифицированного магнезиального вяжущего.
4. Магнезиальные бетоны с повышенными эксплуатационными характеристиками на основе модифицированного комплекса «магнезиальное вяжущее – затворитель».

Достоверность научных выводов и результатов обеспечена использованием стандартных методов и поверенного оборудования при испытании материалов, количеством и точностью повторных испытаний, обеспечивающих доверительную вероятность 0,95 при погрешности не более 10 %, методов математического планирования исследований и статистической обработки экспериментальных данных. Структурные исследования проведены с применением комплекса физико-химических методов анализа: дифференциально-термического, рентгенофазового, а также электронной рastровой микроскопией.

Внедрение результатов.

По разработанной технологии бетона на модифицированном магнезиальном вяжущем выполнено бетонирование 200 м² промышленного декоративного пола «Магбет» выставочно-торгового комплекса в г. Снеgири Московской области, а также осуществлен комплекс отделочных работ в ОДЦ «Робинзон» УСК ЮУрГУ в г. Челябинске на площади 300 м².

Апробация работы.

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на ежегодных научно-технических конференциях студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава ЮУрГУ с 2002 по 2006 г.г., на международных конференциях в г. Пенза в 2003 г., Новосибирске в 2002 – 2004 г.г., Ростов-на-Дону в 2005 г., Белгороде в 2005 г., Уфе в 2006 г., Екатеринбурге в 2006 г.

Публикации: по теме диссертации опубликованы 10 печатных работ и 2 патента.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов и приложений; содержит 144 страницы машинописного текста, 15 таблиц, 42 рисунка, списка использованной литературы из 103 наименований.

Работа выполнена на кафедре «Строительные материалы» Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности работы, ее цель и задачи исследований, изложение научной новизны и практической значимости.

В первой главе («Состояние вопроса») приведены сведения о составе и свойствах магнезиального вяжущего, выпускаемого ОАО «Комбинат Магнезит» (г. Сатка), основы его получения, соответствие нормативным требованиям и области применения. Проведен критический анализ используемых затворителей с целью определения оптимального варианта для получения бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками. Изложены теоретические представления о процессе твердения композиций на основе магнезиального вяжущего, фазовом составе и особенностях формирующейся структуры. Особое внимание уделено возможности модификации магнезиальных вяжущих.

Вопросами получения магнезиальных вяжущих, исследованием их свойств и механизмов гидратации в свое время занимались многие советские, российские и зарубежные ученые (А.А. Байков, П.И. Боженов, А.Я. Вайвад, И.П. Выродов, А.С. Каминская, И.С. Килессо, Б. Маткович, О.П. Мчедлов-Петросян, В.С. Рамачандран, Т. Танака, В.В. Шелягин, Л.Б. Хорошавин и другие). Поиски новых путей улучшения свойств магнезиального вяжущего ведутся до сих пор.

Большинство исследовательских работ, посвященных магнезиальному вяжущему и материалам на его основе, направлено на решение проблем низкой водостойкости и склонности к растрескиванию. Основными способами ликвидации недостатков магнезиального вяжущего, по их мнению, являются разработка определенных режимов производства данного вяжущего с целью получения стабильного, предсказуемого продукта, а также его модификация различными добавками. Имеющиеся теоретические и практические сведения позволяют говорить о необходимости более глубокого комплексного подхода к вопросам использования и модификации магнезиального вяжущего.

Анализ литературных источников показал, что при получении магнезиального вяжущего из природных магнезитов Саткинского месторождения в результате нагревания вначале формируется высокоактивный, слабозакристаллизованный MgO. При дальнейшем повышении температуры и времени обжига он кристаллизуется, образуя низкоактивный периклаз (пережог), присутствие которого в вяжущем нежелательно.

Показано, что каустический магнезит ПМК-75, выпускаемый в настоящее время ОАО «Комбинат Магнезит», является побочным продуктом оgneупорного производства – пылью с электрофильтров печей обжига магнезита на периклаз. Данный продукт не отличается высокой

стабильностью свойств и качеством. Высокое содержание в ПМК-75 MgO – выше 80 % – не всегда является характеристикой качества вяжущего строительного назначения, так как оно может содержать и очень активную магнезию и пережог, что может вызвать при твердении неравномерность изменения объема магнезиального камня и его разрушение.

Анализ нормативных требований, предъявляемых к каустическому магнезиту, показал, что в действующем ГОСТ 1216-87 «Порошки магнезитовые каустические. Технические условия» недостает требований, определяющих свойства каустического магнезита, как минерального вяжущего вещества строительного назначения. В качестве основных характеристик необходимо, по нашему мнению, добавить показатель равномерности изменения объема, который даст сведения о склонности вяжущего к растрескиванию, а также коэффициент размягчения, характеризующий водостойкость.

Определено, что в качестве затворителя магнезиального вяжущего для получения магнезиального камня с высокими эксплуатационными характеристиками наиболее целесообразно применение водного раствора хлорида магния (бишофита).

При твердении композиций на основе магнезиальных вяжущих формируется магнезиальный камень различного фазового состава и структуры, что обусловлено применением затворителя разной плотности. При низких плотностях затворителя (до 1,20 г/см³) структура магнезиального камня представлена преимущественно гидроксидом магния ($Mg(OH)_2$) и пентаоксигидрохлоридом магния ($5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$), а при повышенных плотностях (более 1,20 г/см³) основными продуктами гидратации являются пентаоксигидрохлорид и триоксигидрохлорид магния ($3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$). С позиции стабильности фазового состава формирующегося магнезиального камня, преобладание в структуре оксигидрохлоридов магния является предпочтительным.

Проанализировав существующие пути повышения водостойкости изделий на магнезиальном вяжущем, пришли к выводу, что наиболее перспективным с точки зрения эффективности и экономической целесообразности является его модификация различными тонкодисперсными минеральными добавками.

Наиболее эффективным приложением свойств, присущих изделиям на основе магнезиального вяжущего, является изготовление на его основе бетонных полов. К достоинствам таких полов относят высокую прочность, низкую истираемость, отсутствие искрения, биостойкость и экологичность.

Во второй главе («Материалы и методы исследования магнезиального вяжущего и бетонов») представлены характеристики применяемых материалов, описаны методы исследования свойств и структуры получаемых материалов.

При выполнении исследований использовались следующие материалы:

- магнезиальное вяжущее – каустический магнезит ПМК-75 по ГОСТ 1216-87, полученный при пылеулавливании на 2-ом поле электрофильтра

аспирационной системы печи №1 ЦМП-3 ОАО «Комбинат Магнезит» г. Сатка. Содержание MgO – 80 %.

– Затворитель – водный раствор хлорида магния – бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), отвечающий требованиям ГОСТ 7759-73.

– Активная минеральная добавка – микрокремнезем конденсированный МК-85 по ТУ 5743-048-02495332-96, являющийся побочным продуктом производства ферросилиция на Челябинском электрометаллургическом комбинате. Плотность микрокремнезема – 2,24 г/см³, насыпная плотность – 0,2-0,3 г/см³. Количество SiO₂ = 87,6...92,3 %.

– Добавка-кrent – природный гидросиликат магния ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) – тальк молотый по ТУ 5727-003-0281973-96 производства ООО «Уралтальк» (г. Миасс). Плотность вещества 2,5...2,7 г/см³. Тонкость помола – проход через сетку №009 – 87 %.

– Добавка-активатор – хлорид натрия (NaCl) по ТУ 2152-067-00209527-98 ОАО «Сильвинит» (г. Соликамск).

– Добавка-активатор – хлорид калия (KCl) по ГОСТ 4568-95 ОАО «Сильвинит» (г. Соликамск);

– Крупный заполнитель – щебень Новосмолинского карьера (Челябинская область) фракции 3...10 мм.

– Мелкий заполнитель – песок месторождения «Хлебороб» (Челябинская область).

Исследование свойств магнезиального вяжущего и получаемого магнезиального камня проводилось с использованием методов испытаний по ГОСТ 310-76, ГОСТ 5802-86, ГОСТ 10180-90, ГОСТ 12730-84, ГОСТ 24544-81. Водостойкость магнезиального камня определяли по коэффициенту размягчения, полученного по результатам испытания сухих образцов и предварительно помещенных в воду на 4 суток. Склонность вяжущего к растрескиванию оценивали по аналогии с методом определения неравномерности изменения объема портландцемента по ГОСТ 310-76, только вместо кипчения образцы выдерживали в воде 7 суток.

Для исследования структуры магнезиального камня применяли дериватографический, рентгенофазовый анализ, электронную микроскопию и другие методы. С целью создания математических моделей исследуемых процессов и их статистического анализа, использовали математическое планирование эксперимента. Адекватность полученных математических моделей оценивали с помощью критерия Фишера ($F_{расч}$ должен быть не выше $F_{табл}$).

В третьей главе («Повышение водостойкости магнезиального камня») проведено исследование влияния добавок-модификаторов магнезиального вяжущего и плотности затворителя на водостойкость и другие основные свойства формирующегося магнезиального камня. Осуществлен выбор оптимального решения с позиции повышения водостойкости.

В работе была высказана гипотеза о повышении водостойкости вследствие направленного перевода части неводостойких гидратных фаз в структуре магнезиального камня в гидросиликаты магния путем введения

комплекса из активной минеральной добавки и добавки крента. Предложено использование высокоактивного микрокремнезема и талька. При этом предполагалось, что добавка микрокремнезема способствует образованию гидросиликатов магния, а тальк играет роль подложки для целенаправленного формирования водостойких гидратных фаз.

Для реализации поставленной задачи был спланирован и проведен трехфакторный эксперимент, в качестве основных факторов которого были приняты:

X_1 – количество активной минеральной добавки – микрокремнезема, изменяющееся от 0 до 15 % от массы каустического магнезита ПМК-75;

X_2 – количество добавки-крента – талька, изменяющееся от 0 до 10 % от массы каустического магнезита ПМК-75;

X_3 – плотность раствора затворителя (водного раствора хлорида магния), изменяющаяся от 1,16 до 1,24 г/см³.

Интервалы варьирования факторов выбирали с учетом анализа литературных данных и ранее проведенных исследований по определению границ целесообразного применения представленных добавок и концентрации затворителя. Откликами назначили прочность при сжатии в 1, 3, 7, 14 и 28 сутки твердения, коэффициент размягчения, водопоглощение и относительные линейные деформации.

Закономерности изменения характеристик (прочности при сжатии, коэффициента размягчения, водопоглощения, относительных линейных деформаций – формулы 1...5) магнезиального камня, получаемого при разных сочетаниях рассматриваемых факторов, показывают, что с увеличением плотности затворителя с 1,16 до 1,24 г/см³ повышаются прочность при сжатии в 1 и 28 сутки ($R_{\text{сж}}^{1 \text{ сутки}}, R_{\text{сж}}^{28 \text{ сутки}}$), коэффициент размягчения ($K_{\text{разм}}$), отмечено снижение величин водопоглощения (W_m) и относительной линейной усадки ($L^{28 \text{ сутки}}$). Используя дериватографический и рентгенофазовый методы анализа, установили, что в зависимости от плотности затворителя качественный и количественный состав образующихся при твердении фаз различен (табл. 1).

$$R_{\text{сж}}^{1 \text{ сутки}} = 24,9 - 3,6x_1 - 5,5x_2 + 5,1x_3 - 1,6x_1^2 - 1,4x_2^2 + 0,3x_3^2; F_{\text{расч}} 0,54 < F_{\text{табл}} 3,3; \quad (1)$$

$$R_{\text{сж}}^{28 \text{ сутки}} = 71,5 - 5,2x_1 - 8,1x_2 + 12,1x_3 - 2,5x_1^2 + 0,5x_1x_2 - 0,5x_1x_3 - 0,9x_2^2 + 0,1x_2x_3 + 0,1x_3^2; F_{\text{расч}} 2,45 < F_{\text{табл}} 3,3; \quad (2)$$

$$K_{\text{разм}} = 0,78 + 0,04x_1 + 0,05x_2 + 0,02x_3 - 0,06x_1^2 - 0,08x_2^2; F_{\text{расч}} 0,40 < F_{\text{табл}} 3,3; \quad (3)$$

$$W_m = 7,69 - 1,21x_1 - 0,7x_2 - 3,26x_3 + 0,4x_1^2 + 0,46x_1x_3 + 0,35x_2^2 + 0,16x_2x_3 + 1,75x_3^2; F_{\text{расч}} 1,67 < F_{\text{табл}} 3,3; \quad (4)$$

$$L^{28 \text{ сутки}} = 0,67 - 0,05x_1 - 0,02x_2 - 0,08x_3 + 0,02x_1x_2 - 0,01x_2^2 - 0,02x_1x_3 - 0,01x_2x_3 - 0,02x_3^2; F_{\text{расч}} 0,01 < F_{\text{табл}} = 3,3. \quad (5)$$

Таблица 1

Содержание гидратных фаз в структуре твердеющего магнезиального камня

Фаза	Плотность затворителя, г/см ³	Содержание гидратных фаз в магнезиальном камне, %, по массе			
		Срок твердения, сутки			
		1	3	7	28
Гидроксид магния $Mg(OH)_2$	1,16	20	28	36	41
	1,20	17	17	17	21
	1,24	8	10	13	14
Пентаоксигидрохлорид магния $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$	1,16	26	32	34	36
	1,20	30	34	36	38
	1,24	34	38	40	46
Триоксигидрохлорид магния $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$	1,16	-	-	-	-
	1,20	12	18	22	22
	1,24	24	26	28	28

При плотности затворителя 1,16 г/см³ магнезиальный камень состоит преимущественно из $Mg(OH)_2$ и $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$, причем количество $Mg(OH)_2$ на всем протяжении исследования увеличивается и превышает содержание пентаоксигидрохлорида магния, при этом триоксигидрохлорид магния ($3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$) отсутствует. Данные электронной растровой микроскопии также указывают на то, что структура представлена в основном $Mg(OH)_2$, имеющиеся в структуре пустоты прорастают пентаоксигидрохлоридом магния. При плотности затворителя 1,24 г/см³ фазовый состав магнезиального камня представлен в основном $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ и $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$, а содержание $Mg(OH)_2$ незначительно. Электронная микроскопия показала, что с увеличением плотности затворителя происходит уплотнение структуры, она становится тонкодисперсной, все полости замкнутые и прорастают изнутри волокнистыми образованиями – оксигидрохлоридами магния, при этом присутствие гидроксида магния не обнаружено.

Введение в магнезиальное вяжущее добавок микрокремнезема и талька по-отдельности и совместно приводит к увеличению коэффициента размягчения (K_{paru}), некоторому снижению прочности при сжатии в 1 и 28 сутки ($R_{paru}^{1\text{ сутки}}, R_{paru}^{28\text{ сутки}}$), водопоглощения (W_m) и относительных линейных деформаций усадки ($L^{28\text{ сутки}}$). Показано, что введение каждой из добавок способствует незначительному повышению коэффициента размягчения с 0,55 до 0,70 (рис. 1) и только при совместном введении представленных модификаторов при плотности затворителя равной 1,24 г/см³ существует возможность получения водостойкого магнезиального камня ($K_{paru} > 0,8$).

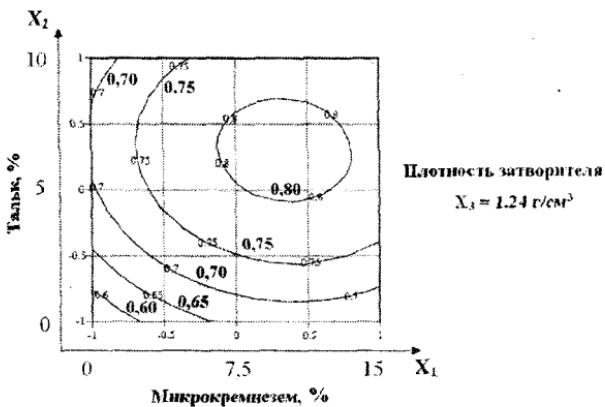


Рис. 1 Коэффициент размягчения модифицированного магнезиального камня при разной плотности затворителя

Это стало возможным вследствие создания структуры с ограниченным содержанием неводостойкого гидроксида магния и направленного формирования гидросиликатов магния в виде сепиолита, антигорита и талька (рис. 2).

При этом, как показывает электронная микроскопия (рис. 3), сформированная структура отличается высокой плотностью и монолитностью.

Для получения водостойкого магнезиального камня оптимальным количественным соотношением модифицирующих добавок является следующее – микрокремнезем от 7 до 12 % и тальк от 4 до 8 %. При этом рекомендуется применение затворителя – водного раствора хлорида магния – с плотностью 1,24 г/см³.

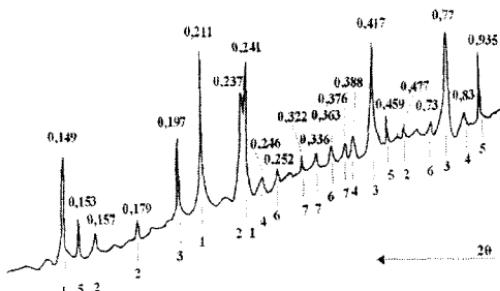


Рис. 3 Фотография скола магнезиального камня

(Микрокремнезем = 7,5 %, Тальк = 5 %, плотность затворителя – 1,24 г/см³) при увеличении ×2500

Рис. 2 Рентгенограмма магнезиального камня (Микрокремнезем = 7,5 %, Тальк = 5 %, плотность затворителя – 1,24 г/см³)

При указанных оптимальных условиях формируется магнезиальный камень с повышенными физико-механическими свойствами: прочностью при сжатии в пределах 70...80 МПа, водостойкостью с $K_{\text{раст}} > 0,8$ и относительной линейной усадкой не более 0,5 %.

Следовательно, задача повышения водостойкости магнезиального камня при сохранении других свойств успешно решается использованием комплекса из активной минеральной добавки – микрокремнезема и крента – талька.

В четвертой главе («Повышение стойкости к растрескиванию магнезиального камня») проведено исследование причин склонности к растрескиванию магнезиального камня при эксплуатации, предложен способ модифицирования и определено влияние примененного комплекса модифицирующих добавок на снижение склонности магнезиального камня к растрескиванию и другие основные свойства.

Наблюдения в течение 2 лет за образцами, полученными по ранее проведенному эксперименту, показали, что на большинстве из них (даже на водостойких) при хранении в условиях естественной влажности воздуха и, особенно, при помещении в воду, образовались трещины различной конфигурации. Анализ причин появления трещин и их характер в магнезиальном камне позволил установить, что присутствие в магнезиальном вяжущем даже небольшого количества пережога MgO вызывает появление внутренних напряжений, приводящих к образованию трещин, вследствие его гидратации в более поздние сроки твердения (от нескольких дней до года). По результатам химического анализа содержание пережога в применяемом нами каустическим магнезитом ОАО «Комбинат Магнезит» колеблется в пределах от 3 до 15 %. В

диссертационной работе применяли ПМК-75 с содержанием пережога 12 %. Электронная микроскопия позволяет оценить последствия поздней гидратации пережога MgO в затвердевшем магнезиальном камне. На фотографиях скола водостойкого магнезиального камня (рис. 4 и 5), сделанных при различном увеличении, видны нарушения сплошности структуры – трещины, образованные поздней гидратацией пережога MgO.

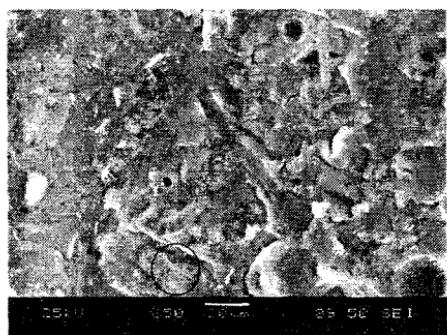


Рис. 4 Фотография скола магнезиального камня (Микрокремнезем = 7,5 %, Тальк = 5 %, плотность затворителя – 1,24 г/см³) при увеличении ×650



Рис. 5 Трещина, образовавшаяся вследствие гидратации пережога

MgO в магнезиальном камне
(Микрокремнезем = 7,5 %, Тальк = 5 %,
плотность затворителя – 1,24 г/см³) при
увеличении ×4500

Гидратация MgO в затвердевшем магнезиальном камне приводит к образованию Mg(OH)₂, с увеличением объема продукта гидратации в 2,17 раза, при этом возникают напряжения и появляются трещины. При малых количествах пережога образуются локальные трещины, а при значительных – сквозные, магистральные трещины, приводящие к разрушению магнезиального камня. Образование трещин в затвердевшем магнезиальном камне способствует повышению дефектности структуры, развитию сети пор и пустот, а, следовательно, облегчению доступа воды внутрь камня. Это может спровоцировать разложение пентаоксигидрохлоридов магния до гидроксида и вымывание хлоридов магния, что приведет к изменению структуры и свойств магнезиального камня.

С целью снижения склонности к растрескиванию магнезиального камня существует необходимость исследования возможности целенаправленного воздействия на пережог MgO. В этом отношении представляет интерес активация его гидратации в ранние сроки твердения. Для активации гидратации пережога MgO в работе предложено использование хлоридных добавок с активными катионами Na⁺ и K⁺ (NaCl, KCl). Исследуемые добавки вводили непосредственно в затворитель. При этом общее количество

хлор-ионов оставалось постоянным, вследствие замены части хлорида магния на соответствующее количество введенной добавки. Для проведения исследований применяли ранее полученное водостойкое магнезиальное вяжущее с комплексом добавок: микрокремнезем – 10 %, тальк – 6 %.

Для исследования влияния выбранных добавок-активаторов на свойства получаемого при твердении магнезиального камня был спланирован и реализован трехфакторный эксперимент, в качестве основных факторов которого были приняты:

X_1 – количество добавки-активатора – хлорида натрия, изменяющееся от 0 до 10 % от массы бишофита;

X_2 – количество добавки-активатора – хлорида калия, изменяющееся от 0 до 10 % от массы бишофита;

X_3 – плотность раствора затворителя (водного раствора хлорида магния), изменяющаяся от 1,16 до 1,24 г/см³.

В качестве откликов выбраны склонность к растрескиванию, коэффициент размягчения (водостойкость), прочность при сжатии в 1, 3, 7, 14 и 28 сутки твердения, водопоглощение и относительные линейные деформации.

Закономерности изменения характеристик магнезиального камня, получаемого при разных сочетаниях рассматриваемых факторов, (прочность при сжатии, коэффициент размягчения, водопоглощение и относительные линейные деформации – формулы 6...10) показывают, что с увеличением плотности затворителя с 1,16 до 1,24 г/см³ повышаются прочность при сжатии в 1 и 28 сутки ($R_{\text{сж}}^{1 \text{ сутки}}, R_{\text{сж}}^{28 \text{ сутки}}$), коэффициент размягчения ($K_{\text{разм}}$), отмечено снижение величин водопоглощения (W_m) и относительной линейной усадки ($L^{28 \text{ сутки}}$).

$$R_{\text{сж}}^{1 \text{ сутки}} = 29,52 - 1,20x_1 - 3,01x_2 + 7,06x_3 - 1,10x_1^2 - 2,10x_2^2 - 4,50x_3^2; \\ F_{\text{расч}} 2,5 < F_{\text{табл}} 3,3; \quad (6)$$

$$R_{\text{сж}}^{28 \text{ сутки}} = 49,7 - 5,8x_1 - 1,5x_2 + 10,7x_3 + 2,7x_1^2 + 3,2x_1x_3 + 2,7x_2^2 - 3,1x_3^2; \\ F_{\text{расч}} 2,45 < F_{\text{табл}} 3,3; \quad (7)$$

$$K_{\text{разм}} = 0,65 - 0,06x_1 - 0,07x_2 + 0,08x_3 - 0,03x_1^2 + 0,01x_1x_2 - 0,03x_1x_3 + 0,03x_2^2 + \\ + 0,04x_2x_3 + 0,03x_3^2; \quad F_{\text{расч}} 0,71 < F_{\text{табл}} 3,3; \quad (8)$$

$$W_m = 9,02 + 0,53x_1 + 1,13x_2 - 1,88x_3 - 0,21x_1x_2 - 0,17x_2^2 - 0,26x_2x_3 - 0,72x_3^2; \\ F_{\text{расч}} 0,16 < F_{\text{табл}} 3,3; \quad (9)$$

$$L^{28 \text{ сутки}} = 0,43 - 0,08x_1 - 0,04x_2 - 0,03x_3 - 0,11x_1^2 - 0,05x_1x_2 + 0,11x_2^2 + 0,03x_1x_3 \\ + 0,05x_2x_3 + 0,34x_3^2; \quad F_{\text{расч}} 0,14 < F_{\text{табл}} = 3,3; \quad (10)$$

Анализ полученных результатов показал, что наибольшую склонность к растрескиванию проявили образцы, не имеющие хлоридных добавок-активаторов или содержащие их в количестве до 5 %. На остальных образцах магнезиального камня при выдерживании в воде 7 суток не отмечено появление трещин. Следовательно, для получения магнезиального камня не

склонного к растрескиванию при нахождении в воде, количество добавок с активными катионами Na^+ и K^+ должно быть не менее 10 % от массы бишофита.

Образцы, претерпевшие растрескивание, имели трещины, значительно отличающиеся по внешнему виду, что связано с разной природой их образования. Было отмечено 2 разновидности трещин, вид которых представлен на рис. 6.

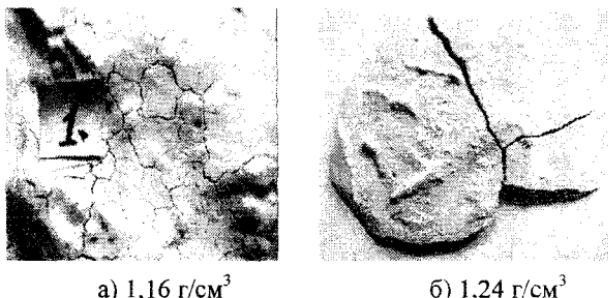


Рис. 6 Растрескивание магнезиального камня, полученного при разной плотности затворителя

Выявлено, что на характер растрескивания оказывает влияние плотность используемого затворителя и наличие пережога MgO . Так при плотности затворителя 1,16 г/см³ на образцах-лепешках, не содержащих добавки-активаторы (см. рис. 6.а), при выдерживании в воде по всей поверхности появляется сетка трещин с одновременным увеличением объема образца, что связано с набуханием гигроскопичного Mg(OH)_2 , это не исключает участие в растрескивании пережога MgO . При плотности затворителя 1,24 г/см³ на образцах-лепешках, не содержащих добавки-активаторы (см. рис. 6.б), отмечены сквозные, магистральные трещины, которые связаны с гидратацией, присутствующего в затвердевшем прочном магнезиальном камне пережога MgO .

Основной целью проводимых исследований являлось получение водостойкого, не склонного к растрескиванию, а, следовательно, стабильного магнезиального камня. Для этого необходимо было установить наличие области, соответствующей состоянию, при котором магнезиальный камень характеризуется как водостойкий и не склонный к растрескиванию (рис. 7).

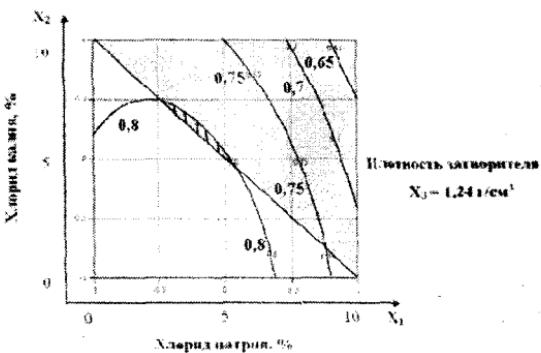
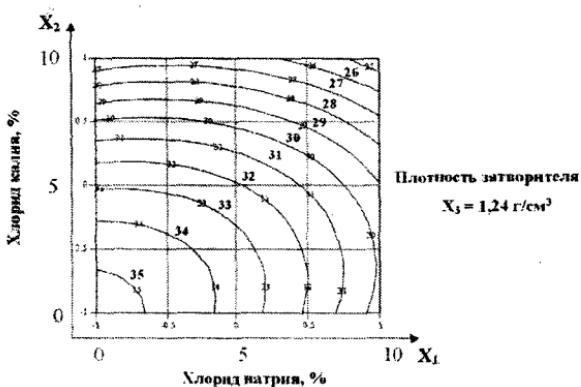


Рис. 7 Область водостойкого, не склонного
к растрескиванию состояния магнезиального камня
при оптимальном соотношении факторов

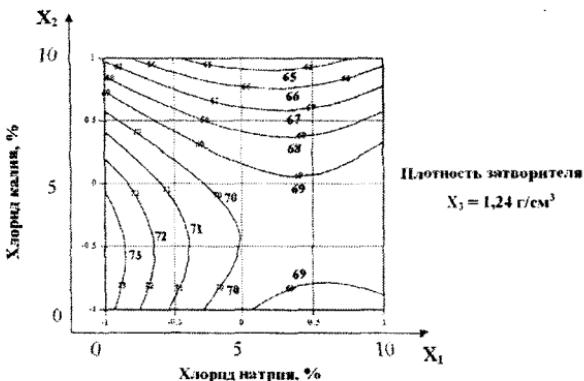
Из рисунка видно, что требуемая область (заштрихованная) существует и соответствует следующему сочетанию добавок-активаторов: $\text{NaCl} = 2,5\ldots 6,0\%$ от массы бишофита и $\text{KCl} = 5,0\ldots 7,5\%$, при этом их общее количество не должно превышать 10 %, при этом необходимо использовать затворитель с плотностью 1,24 г/см³.

Исследования изменения показателя прочности при сжатии при введении оптимального количества модификаторов показали (рис. 8), что в сравнении с водостойкими образцами, не содержащими добавки-активаторы гидратации пережога MgO, отмечено снижение прочности при сжатии в 1 сутки твердения (см. рис. 8а) на 10 %, а в 28 сутки (см. рис. 8б) на 5 %, что не существенно для магнезиального камня.

Рентгенофазовый анализ образцов магнезиального камня (рис. 9), содержащих добавки хлоридов натрия и калия в количестве по 5 % каждой, показал в сравнении с составами, не содержащими модификаторы, пониженную интенсивность пиков и содержание в первые трое суток твердения закристаллизованных пентаоксигидрохлорида и гидроксида магния, что объясняет снижение прочности при сжатии в этот период. К 28 суткам количество и интенсивность пиков пентаоксигидрохлорида магния в магнезиальном камне возрастает до уровня бездобавочного, а содержание гидроксида магния значительно ниже. Наблюдается снижение в 2-3 раза интенсивности пиков сильнозакристаллизованного оксида магния, следовательно, большая часть пережога в присутствии добавок-активаторов гидратирует. Сформированная структура также содержит продукты взаимодействия как хлорида натрия, так и хлорида калия. Таким образом, для формирования слабозакристаллизованной структуры при совместном введении рассматриваемых хлоридных добавок их суммарное количество должно быть не менее 10 % от массы бишофита, а для обеспечения водостойкости – не более 10 %.



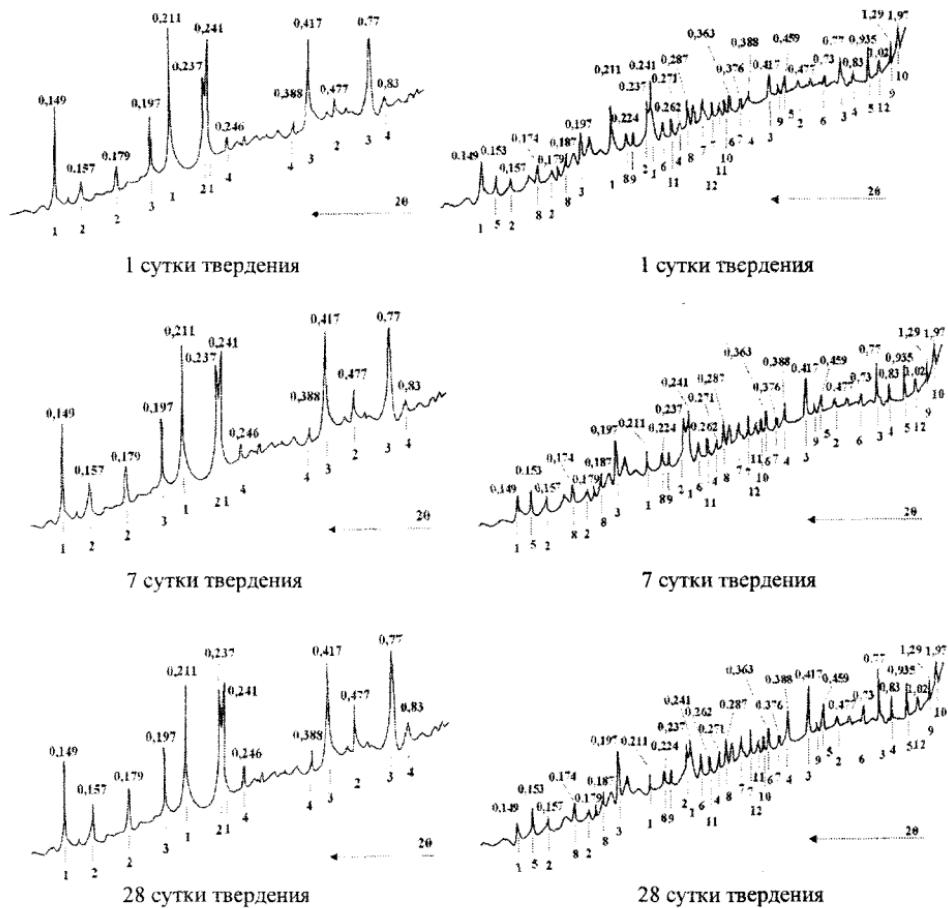
а) 1 сутки



б) 28 сутки

Рис. 8 Прочность при сжатии (МПа) модифицированного магнезиального камня в разные сутки твердения

Данные электронной микроскопии (рис. 10 и 11) также свидетельствуют о формировании слабозакристаллизованной, полуаморфной структуры. При этом на сколах модифицированного хлоридным комплексом магнезиального камня не обнаружено дефектов структуры, вызванных поздней гидратацией переката MgO . Это позволило нам утверждать, что либо в ранние сроки твердения процесс гидратации MgO прошел достаточно полно, либо процессы растрескивания не произошли, благодаря наличию пластичной гелеобразной фазы в сформировавшейся структуре, а, вероятно, и то и другое.



а)

- 1 – оксид магния MgO с $d/n = 0,149$ (10); 0,211 (10); 0,241 (3) нм;
- 2 – гидроксид магния – $Mg(OH)_2$ с $d/n = 0,237$ (10), 0,477 (9); 0,179 (6); 0,157 (4) нм;
- 3 – пентаоксигидрохлорид магния – $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ с $d/n = 0,77$ (10); 0,417 (9); 0,197 (3) нм;
- 4 – триоксигидрохлорид магния – $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$ с $d/n = 0,83$ (10); 0,388 (9); 0,271 (6) нм;
- 5 – тальк – $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ с $d/n = 0,935$ (10); 0,153 (6); 0,459 (5) нм;
- 6 – антигорит – $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ с $d/n = 0,73$ (10); 0,363 (10); 0,252 (7) нм;
- 7 – сепиолит – $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ с $d/n = 0,336$ (10); 0,322 (10); 0,376 (6) нм;
- 8 – натриевый хлорид магния – $NaMgCl$ с $d/n = 0,287$ (10); 0,224 (10); 0,187 (10); 0,174 (8) нм;
- 9 – натриевый гидросиликат магния – $NaMgSiOH$ с $d/n = 1,29$ (10); 0,434 (2); 0,363 (1) нм;
- 10 – гидросиликат натрия – $NaSi(OH)_2$ с $d/n = 1,97$ (10); 0,343 (8); 0,32 (5) нм;
- 11 – калиевый гидросиликат магния – $KMgSiOH$ с $d/n = 0,262$ (10); 0,341 (8); 0,337 (8) нм;
- 12 – калиевый гидросиликат магния – $KMgSi(OH)_2$ с $d/n = 0,334$ (10); 0,335 (8); 1,02 (5) нм.

Рис. 9 Рентгенограммы магнезиального камня в разные сроки твердения:

а) без модифицирующих добавок;

б) с оптимальным количеством добавок для вязкого затворителя

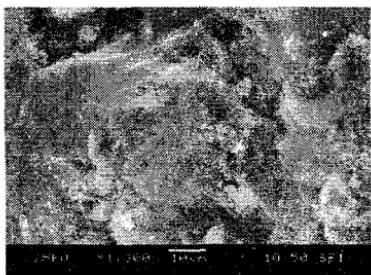


Рис. 10 Фотография скола модифицированного магнезиального камня ($\text{NaCl} = 5\%$, $\text{KCl} = 5\%$, плотность затворителя $1,24 \text{ г}/\text{см}^3$) при увеличении $\times 1300$

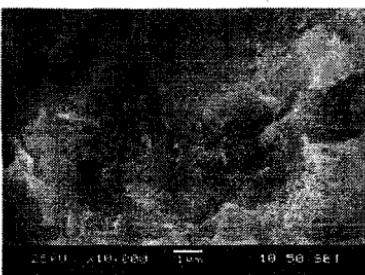


Рис. 11 Фотография скола модифицированного магнезиального камня ($\text{NaCl} = 5\%$, $\text{KCl} = 5\%$, плотность затворителя $1,24 \text{ г}/\text{см}^3$) при увеличении $\times 10000$

Таким образом, по данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии модификация затворителя комплексом из хлоридов натрия и калия в суммарном количестве 10 % от массы бишофита способствует в ранние сроки твердения активации гидратации большей части переката MgO , а также формированию слабозакристаллизованной структуры, которая позволяет релаксировать напряжения, вызванные данными процессами.

При указанных оптимальных условиях формируется магнезиальный камень не склонный к растрескиванию, имеющий прочность при сжатии в марочном возрасте в пределах $60...70 \text{ МПа}$, водостойкость с $K_{\text{разм}} = 0,80...0,82$, относительную линейную усадку не более 0,6 %.

В пятой главе («Исследование свойств бетонов на модифицированном магнезиальном вяжущем») на основе модифицированной композиции магнезиального вяжущего исследованы бетонов и их свойства.

Получение бетонов на основе магнезиальных вяжущих с повышенными эксплуатационными характеристиками, такими как высокая прочность, водостойкость, износостойкость основывается на создании определенной структуры. На формирование структуры с требуемыми свойствами оказывает влияние как магнезиальное вяжущее, так и подбор заполнителей. При получении бетонов была реализована идея формирования структуры с минимальной пустотностью, то есть с максимальным заполнением пустот в крупном заполнителе, песчаной фракцией.

В качестве вяжущего при проектировании составов бетона было принято разработанное модифицированное магнезиальное вяжущее, включающее каустический магнезит и модифицирующие добавки (микрокремнезем и тальк) в соотношении 1:0,1:0,06, модифицированный затворитель – водный раствор с плотностью $1,24 \text{ г}/\text{см}^3$, содержащий хлориды магния, натрия и калия в соотношении (на сухое вещество соли) 1:0,05:0,05.

Для исследования влияния выбранного состава исходных компонентов на свойства получаемого бетона был спланирован и реализован двухфакторный эксперимент, в качестве основных значимых факторов которого были принятые:

X_1 – расход модифицированного магнезиального вяжущего, изменяющийся от 250 до 400 кг/м³;

X_2 – отношение массы затворителя (водного раствора хлорида магния) к массе модифицированного магнезиального вяжущего, изменяющееся от 0,7 до 0,9.

Выбор значений и интервалов варьирования расхода магнезиального вяжущего и соотношения затворителя и вяжущего основывался на желании рассмотреть как жесткие бетонные смеси, позволяющие получать бетоны с максимальными значениями по прочности при сжатии и требующие интенсивного уплотнения, так и более подвижные и даже литые смеси, технологичные и удобные в работе.

В качестве откликов для магнезиальной бетонной смеси была выбрана подвижность, определяемая по осадке конуса, а для магнезиального бетона – прочность при сжатии в 1, 3, 7, 14 и 28 суток твердения, плотность, коэффициент размягчения (водостойкость), водопоглощение.

Исходя из полученных данных с учетом требований по удобоукладываемости смесей были спроектированы магнезиальные бетоны: расход вяжущего – 250...400 кг/м³, отношение затворителя к вяжущему – 0,7...0,9, плотность затворителя – 1,24 г/см³, расход крупного заполнителя – в соответствии с его насыпной плотностью, расход мелкого заполнителя – в соответствии с пустотностью крупного заполнителя.

Бетон указанного состава обладает следующими технологическими и эксплуатационными характеристиками: подвижность магнезиально-бетонной смеси – 2-4...20-22 см по осадке конуса, сохраняемость подвижности смеси во времени – не менее 30 мин, прочность бетона в 28 суток находится в пределах значений 40...60 МПа, плотность бетона ~2300...2400 кг/м³, технологические нагрузки на покрытия допускаются после 20...24 часов твердения, прочность бетона при этом составляет 15...20 МПа, коэффициент размягчения – более 0,8, морозостойкость F150...F200, истираемость – менее 0,1 г/см².

Эффект от применения разработанного модифицированного магнезиального вяжущего основывается на получении стабильного материала с особыми свойствами и расширении существующей базы вяжущих веществ (портландцемента, строительного гипса, извести и т.д.). Получаемые на разработанной композиции вяжущего бетоны и растворы рекомендуется применять для устройства оснований и покрытий полов зданий и сооружений с высоким уровнем эксплуатационных воздействий – в промышленных цехах, на складах, торговых рядах и т.д. Они не пылят, не искрят, экологичны, характеризуются высокой стойкостью к биологической коррозии и могут быть рекомендованы для использования в электротехнических производствах, мебельных цехах, в медицинских учреждениях и т.д.

Экономическая эффективность от внедрения (согласно Акта о внедрении) разработанного магнезиального бетона из высокоподвижной смеси в сравнении с

аналогом: бетоном на основе портландцемента с полимерной добавкой, близкого по основным характеристикам: прочности при сжатии, водостойкости, водонепроницаемости; по стоимости входящих компонентов составила 1500 руб./м³ или 45 руб. на 1 м² покрытия.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработано водостойкое, не склонное к растрескиванию магнезиальное вяжущее модифицированием ПМК-75 комплексом тонкодисперсных минеральных добавок и затворителя комплексом хлоридных добавок с активными катионами Na^+ и K^+ при использовании затворителя с плотностью 1,24 г/см³.

2. Выявлено, что причиной низкой водостойкости магнезиального вяжущего является фазовый состав, формирующегося при твердении магнезиального камня, состоящий при использовании плотностей затворителя менее 1,20 г/см³ преимущественно из гидроксида магния, разуплотняющего структуру камня и повышающего его гигроскопичность.

3. Установлено, что для повышения водостойкости магнезиального вяжущего наиболее перспективным является его модифицирование тонкодисперсными минеральными добавками вследствие направленного формирования в структуре дополнительно к оксигидрохлоридам магния водостойких гидросиликатов магния: сепиолита, антигорита и талька, а также снижения количества образующегося гидроксида магния повышением плотности затворителя до 1,24 г/см³.

4. Показано, что введение в состав магнезиального вяжущего модифицирующих добавок позволяет получить водостойкий магнезиальный камень с коэффициентом размягчения 0,82. Это достигается при следующих оптимальных количествах добавок: активная минеральная добавка (микрокремнезем) – 7...12 %, добавка-крент (тальк) – 4...8 %. При этом для получения водостойкого магнезиального камня на модифицированном вяжущем необходимо использовать затворитель с плотностью не менее 1,24 г/см³.

5. Выявлено, что растрескивание уже сформировавшегося магнезиального камня происходит вследствие поздней гидратации, присутствующего в исходном ПМК-75 пережога MgO , или преобладания в структуре камня фазы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при использовании затворителя с плотностью менее 1,20 г/см³, которая способствует повышению гигроскопичности камня и значительным его усадкам при высыхании.

6. Показано, что для снижения склонности к растрескиванию магнезиального камня, содержащего значительное количество пережога MgO , необходимо использовать затворитель с добавками-активаторами гидратации. В качестве активаторов предложены хлоридные добавки с активными катионами Na^+ и K^+ .

7. Установлено, что добавки NaCl и KCl активируют гидратацию пережога MgO в ранние сроки твердения, формируют слабозакристаллизованную структуру

магнезиального камня, способную релаксировать внутренние напряжения, возникающие вследствие продолжающихся гидратационных процессов.

8. Выявлено, что для получения водостойкого магнезиального камня не склонного к растрескиванию добавки NaCl и KCl необходимо вводить в комплексе в пределах 4...6 % каждой, при их суммарной дозировке, не превышающей 10 % от массы бишиофита. При этом рекомендуется применять затворитель – модифицированный водный раствор хлорида магния – с плотностью не менее 1,24 г/см³.

9. На основании проведенных исследований разработано модифицированное магнезиальное вяжущее, позволяющее получить водостойкий и не склонный к растрескиванию магнезиальный камень, характеризующийся прочностью при сжатии в марочном возрасте в пределах 60...70 МПа, водостойкостью с $K_{разм} = 0,80...0,82$ и относительной линейной усадкой в пределах 0,6...0,7 %.

10. На полученном модифицированном магнезиальном вяжущем разработаны бетоны с прочностью при сжатии 40, 50 и 60 МПа, имеющие следующие характеристики: коэффициент размягчения $K_{разм} = 0,80...0,84$, морозостойкость F150...F200, истираемость не более 0,1 г/см² на бетонной смеси с подвижностью (OK) 2-4...20-22 см.

11. Разработанные способы повышения водостойкости и стойкости к растрескиванию магнезиального вяжущего модифицированием комплексом тонкодисперсных минеральных добавок и введением в затворитель комплекса из хлоридных добавок защищены патентами.

Основные положения и результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Нуждин С.В., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я. Магнезиальные полы повышенной водостойкости. // Межд. сб. науч. трудов «Структура и свойства искусственных конгломератов». – Новосибирск: НГАУ, 2002–2003. – С. 112 – 114.

2. Нуждин С.В., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я. Эффективные бетоны на модифицированном магнезиальном вяжущем. // Сб. науч. трудов Межд. науч.-техн. конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». – Пенза: ПГАСА, 2003. – С. 186 – 188.

3. Нуждин С.В., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я. Проблема трещинообразования в изделиях на основе магнезиального вяжущего. // Юбилейный 25-й межд. сб. науч. трудов «Современные материалы и технологии в строительстве». – Новосибирск: НГАУ, 2003. – С. 48 – 50.

4. Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Королев А.С., Нуждин С.В. Бетоны на магнезиальных вяжущих для водостойких полов. // Сб. докладов науч-практ. конференции «Проблемы повышения надежности и качества строительства». – Челябинск, 2003. – С. 99 – 103.

5. Крамар Л.Я., Королев А.С., Нуждин С.В. Полы повышенной водостойкости на модифицированном магнезиальном вяжущем. // Сб. науч. работ преп. ЧИПС. – Челябинск, 2003. – С. 64 – 68.

6. Нуждин С.В., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Шаповал А.В. Повышение стойкости к растрескиванию изделий на основе магнезиального вяжущего. // Межд. сб. науч. трудов «Совершенствование качества строительных материалов и конструкций (модели, составы, свойства, эксплуатационная стойкость) материалы и технологии в строительстве». – Новосибирск: НГАУ, 2004. – С. 94 – 97.

7. Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Нуждин С.В. Модифицированное магнезиальное вяжущее для бетонов. // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии: Материалы третьей Межд. науч.-практ. конф. Т.1. – Ростов н/Д: РГСУ, 2005. – С. 317 – 326.

8. Нуждин С.В., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я. Оценка факторов, влияющих на склонность изделий из каустического магнезита к растрескиванию при эксплуатации. // Вестник БГТУ им. Шухова, 2005. – №9. – С. 166 – 169.

9. Нуждин С.В., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я. Комплексный подход к модифицированию магнезиальных вяжущих. // Материалы X Международной научно-технической конференции «Проблемы строительного комплекса России» при X Международной специализированной выставке «Строительство. Коммунальное хозяйство-2006» Т.1. – Уфа: УГНТУ, 2006. – С. 162 – 163.

10. Крамар Л.Я., Нуждин С.В., Трофимов Б.Я. Исследование причин деформаций изделий из магнезиального вяжущего. // Вестник УГТУ-УПИ. – Екатеринбург. – 2006. – С. 117 – 119.

11. Горбаненко В.М., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Королев А.С., Нуждин С.В. Композиция на основе магнезиального вяжущего. Патент №2238251, Россия, 7 С04 В 28/30, рег. №2002120644/03, заявл. 29.07.2002, опубл. 20.10.2004. Бюл. №29.

12. Крамар Л.Я., Нуждин С.В., Трофимов Б.Я. Композиция на основе магнезиального вяжущего. Заявка № 2005123934/03 (02694)

Нуждин Сергей Владимирович

КОМПЛЕКСНО МОДИФИЦИРОВАННОЕ МАГНЕЗИАЛЬНОЕ ВЯЖУЩЕЕ И БЕТОНЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Специальность 05.23.05 – «Строительные конструкции, здания и сооружения»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 18.11.2006. Формат 60×84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 392.

Отпечатано в типографии издательства ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.