

*О. А. МИРЮК**Рудненский индустриальный институт, Рудный, psm58@mail.ru*

## РАЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследований композиционных материалов различной структуры на основе магнезиальных вяжущих и техногенных заполнителей. Композиции получены с использованием смешанных вяжущих, включающих каустический магнезит и отходы обогащения скарново-магнетитовых руд. В качестве техногенных наполнителей использовали отходы обогащения скарново-магнетитовых руд, древесные опилки, отходы теплоэнергетики, регенерированный пенополистирол. Установлено влияние способа приготовления формовочной массы на прочностные свойства композиционных материалов различной структуры. Рациональные технологические приемы приготовления формовочной массы зависят от вида заполнителя. Выявлены особенности приготовления магнезиальных композиций мелкозернистой структуры. Показана целесообразность первичного контакта жидкого компонента с техногенным заполнителем. Для композиций комбинированной структуры предпочтительно первоначальное приготовление суспензии из вяжущего вещества и последующее поэтапное введение заполнителей. Определены прочностные свойства композиционных материалов. Исследована микроструктура материалов различного состава методом электронной микроскопии. Отмечены преимущества магнезиальных композиционных материалов. Обозначены основные направления использования композиционных материалов различного строения.

**Ключевые слова:** магнезиальное вяжущее, композиционные материалы, техногенные наполнители, структура, техногенные заполнители.

**Введение.** Высокая ресурсоемкость цементного производства обуславливает необходимость разработки бесклинкерных вяжущих веществ. Магнезиальные вяжущие – каустический магнезит и композиции на его основе – эффективные разновидности малоэнергоёмких материалов, характеризующиеся интенсивным твердением, высокими прочностными показателями. Активирующее воздействие каустического магнезита на различные материалы позволяет получать смешанные магнезиальные вяжущие с содержанием техногенного наполнителя 30 – 70 %. Высокая адгезия к минеральным и органическим материалам обеспечивает совместимость магнезиальных вяжущих с любыми видами заполнителей [1 – 4].

Уникальность магнезиального вяжущего реализуется в составе композиционных материалов, обладающих различными структурами и характеризующихся широким спектром свойств. Технические характеристики композиционных материалов определяются структурами различного уровня: микроструктурой камня вяжущего, мезоструктурой контактной зоны заполнителя с камнем вяжущего, макроструктурой частиц заполнителя. Совершенствование свойств композиционных материалов обеспечивается за счет комбинирования вяжущего, заполнителей и армирующих компонентов [5 – 8].

Комбинированные структуры формируются при сочетании волокнистой, зернистой и ячеистой разновидностей. Комбинация структур позволяет объединить достоинства одного строения с преимуществами другого. Формирование комбинированных структур нацелено на создание композитов при комплексном использовании техногенных материалов.

Выразительная адгезионная способность обуславливает целесообразность использования магнезиальных вяжущих для создания материалов комбинированной структуры. Разработаны магнезиальные композиционные материалы на основе смешанного магнезиального вяжущего и техногенных заполнителей [9,10].

Структура и свойства многокомпонентных материалов проявляют зависимость от способа приготовления композиций [10]. Представляет интерес влияние условий приготовления сырьевых смесей на свойства магнезиальных композиционных материалов.

Цель работы – исследование влияния способа приготовления формовочной массы на свойства магнезиальных композиций различного состава и структуры.

**Экспериментальная часть.** Объектом исследования служили магнезиальные композиционные материалы оксихлоридного твердения.

В качестве вяжущих использовали каустический магнезит и смешанные вещества на основе каустического магнезита и техногенного наполнителя, гипсомагнезиальные вяжущие из каустического магнезита и строительного гипса.

В составе композиционных материалов присутствовали заполнители различного происхождения: зернистые фракции дробленых отходов обогащения скарново-магнетитовых руд – хвосты сухой магнитной сепарации; волокнистые – древесные опилки; поризованные – алюмосиликатная микросфера (образована в составе летучей золы при высокотемпературном сжигании угля) и регенерированные гранулы пенополистирола (получены при переработке упаковочного материала). Для создания комбинированных структур целесообразно использовать заполнитель фракции размером до 2,5 мм, что позволяет получать материалы повышенной однородности.

Хвосты сухой магнитной сепарации (СМС) – образуются в виде щебневидной массы с размером зерен до 25 мм. Химический состав хвостов СМС представлен оксидами, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 41;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 16;  $\text{CaO}$  – 12;  $\text{MgO}$  – 6;  $\text{SO}_3$  – 4;  $\text{R}_2\text{O}_3$  – 3; прочие – 2; п.п.п. – 3. Минеральную основу хвостов СМС образуют кальциевые силикаты и алюмосиликаты.

Для разработки магнезиальных композиционных материалов хвосты СМС подвергали измельчению и использовали в качестве тонкодисперсного наполнителя (составляющая смешанного вяжущего) и в качестве заполнителя – фракции дробленых отходов.

Формовочные смеси, состоящие из вяжущего и заполнителей, затворяли раствором хлорида магния плотностью  $1240 \text{ кг/м}^3$ . Образцы размером  $40 \times 40 \times 160 \text{ мм}$  твердели на воздухе.

Предпочтительность способа приготовления формовочных масс определена по показателям прочности композитов.

**Обсуждение результатов.** Магнезиальные композиции мелкозернистой структуры получали на основе каустического магнезита и смешанных вяжущих, содержащих каустический магнезит (КМ) и наполнитель – тонкомолотые хвосты СМС в количестве 30 и 50 %. Композиции включали техногенный заполнитель (дробленые хвосты СМС) фракций 0,14 – 0,315 мм и 0,63 – 1,25 мм. Формовочные смеси готовили с постоянным соотношением вяжущего к заполнителю, равным 1:2.

Способы приготовления мелкозернистых магнезиальных композиций на основе комплексного использования хвостов СМС отличались последовательностью введения компонентов

формовочной массы. Способ 1: в смесь сухих компонентов вводили раствор хлорида магния. Способ 2 предполагал первичное перемешивание вяжущего вещества с затворителем. Способ 3: первоначально смешивали заполнитель с раствором соли, затем вводили смешанное вяжущее вещество.

Для магнезиальных композиций с заданным соотношением вяжущее:заполнитель – 1:2 целесообразно смешанное вяжущее с содержанием наполнителя не более 50 %. Обоснована предпочтительность состава мелкозернистого техногенного заполнителя: соотношение фракций «0,14 – 0,315» : «0,63 – 1,25» мм следует принять 0,15 – 0,55.

Сравнительный анализ результатов исследования (рисунки 1, 2) показал, что формовочные массы мелкозернистой структуры целесообразно готовить по способу 3, предусматривающему первоначальное смешение заполнителя с затворителем и последующее введение вяжущего вещества. Предварительная обработка частиц дробленого заполнителя солевым раствором затворителя обеспечит промывку зерен и освободит их поверхность от пылевидных частиц, препятствующих тесному контакту камня вяжущего и заполнителя.

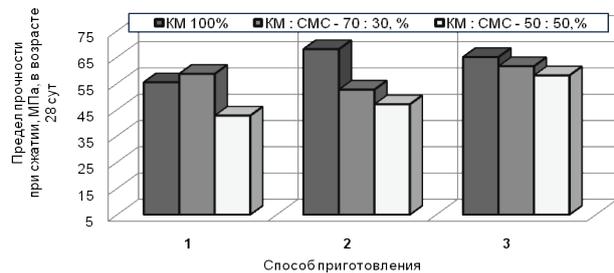


Рисунок 1 – Влияние способа приготовления формовочной массы на прочность мелкозернистых композитов из вяжущих различного состава (заполнитель фракции 0,63 – 1,25 мм)

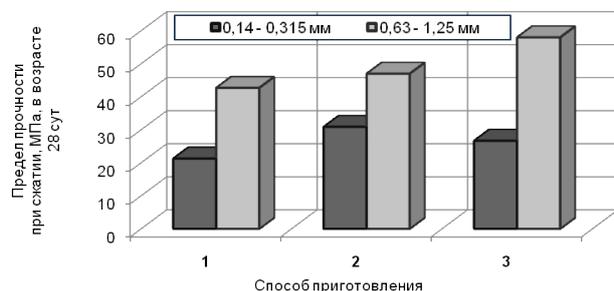


Рисунок 2 – Влияние способа приготовления формовочной массы на прочность мелкозернистых композитов с различной фракцией заполнителя на основе смешанного вяжущего с 50 % наполнителя

Первичный контакт частиц заполнителя с раствором хлорида магния обеспечивает активизацию поверхности заполнителя; наблюдается тенденция уплотнения и упрочнения структуры, снижения де-

фектности контактных зон, увеличения доли кристаллических гидратов в приграничной области (рисунок 3). Композиционные мелкозернистые материалы характеризуются плотностью 2200 – 2450 кг/м<sup>3</sup>, прочностью при сжатии 35 – 55 МПа.

Магнезиальные композиции комбинированной структуры получали из смешанного магнезиального вяжущего с 30 % техногенного наполнителя (хвосты СМС) и интегрального заполнителя: гранулы пенополистирола, зольная микросфера и древесные опилки размером 0,315 – 0,63 мм.

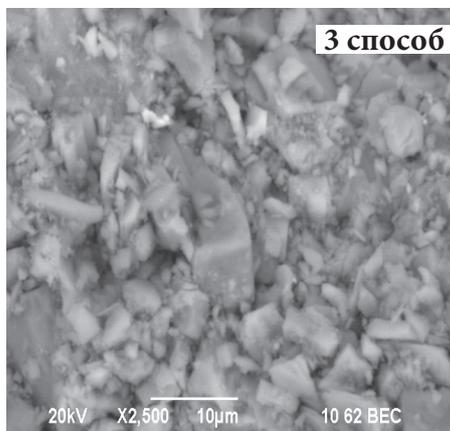
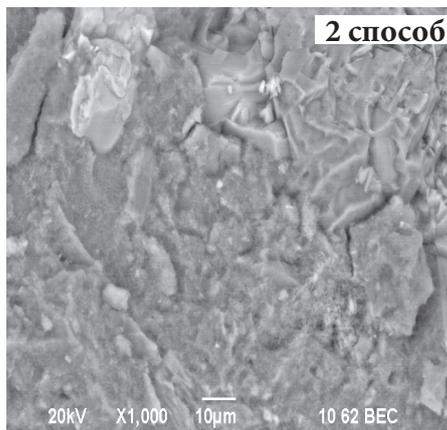
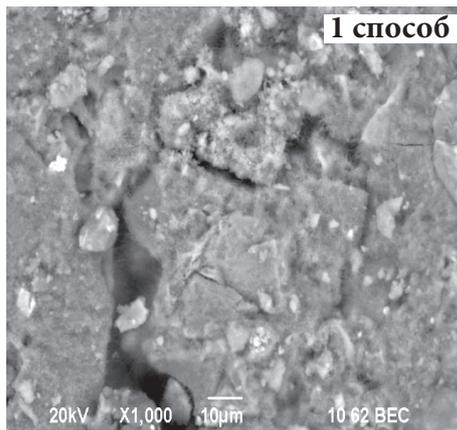


Рисунок 3 – Микроструктура мелкозернистых композитов, полученных различными способами

В магнезиальных композициях комбинированной структуры сочетание «древесные опилки – гранулы пенополистирола» позволяет снизить плотность материала на 15 – 20 % при сохранении прочностных показателей. Совмещение «зольная микросфера – гранулы пенополистирола» обеспечивает снижение плотности материала до 10 % при повышении прочностных показателей на 15 – 18 %. Наличие мелких пустотелых частиц зольной микросферы повышает однородность формовочной массы, способствует равномерному распределению обмазки теста вяжущего вокруг гранул пенополистирола (рисунок 4).

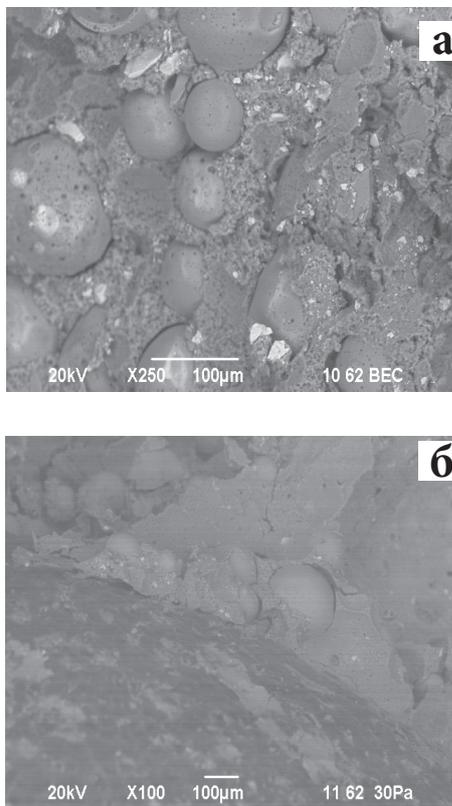


Рисунок 4 – Макроструктура магнезиального композита с пенополистиролом

Композиции комбинированной структуры проявляют чувствительность к последовательности сочетания сырьевых компонентов при приготовлении формовочной массы. Исследовано три варианта способа приготовления формовочной массы, отличающихся последовательностью совмещения частиц заполнителей с затворителем и вяжущим. Определен рациональный способ приготовления формовочной массы, предусматривающий первоначальное смешение вяжущего с раствором хлористого магния; последующее введение микросферы, древесных опилок фракции 0,63–0,315 мм; последующее перемешивание и добавление пенополистирольных гранул. Способ обеспечивает повышенную прочность, равномерное распределение составляющих в объеме.

Оптимизация соотношения частиц и размеров интегрального заполнителя «пенополистирол – древесные частицы – зольная микросфера», выбор рационального способа приготовления формовочной массы, позволяют получить комбинированную структуру, максимально «упакованную» порами различно-

го строения с минимальным расходом каустического магнезита (рисунок 5). Композиции характеризуются плотностью 350–650 кг/м<sup>3</sup> и прочностью при сжатии 1–7 МПа.



а) увеличение x250; б) увеличение x100

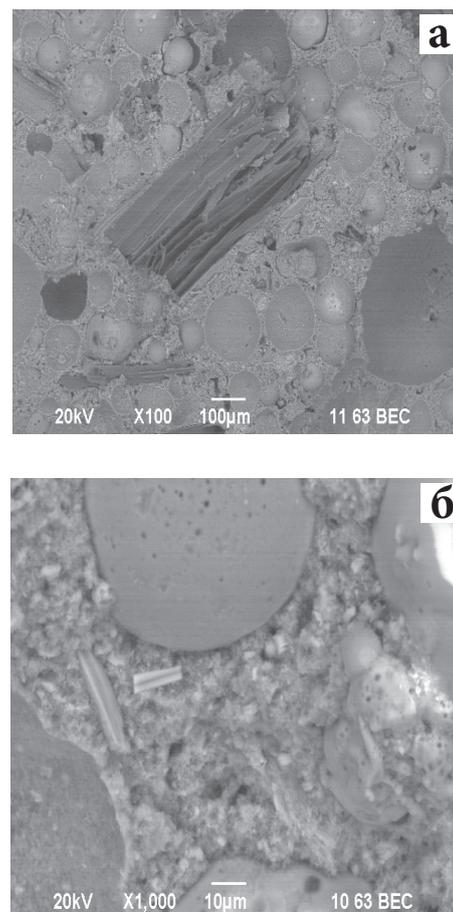
Рисунок 5 – Микроструктура магнезиального композита комбинированной структуры оптимального приготовления

Гипсомагнезиальные композиции комбинированной структуры получали из смешанного вяжущего с содержанием строительного гипса 40 % и интегрального заполнителя (древесные опилки и зольная микросфера).

Исследования гипсомагнезиальных композиций с интегральным заполнителем (древесные опилки, зольная микросфера) выявили, что по мере увеличения в массе полых частиц наблюдается упрочнение материала при незначительном увеличении плотности.

Регулирование вещественным составом формочной гипсомагнезиальной массы с интегральным заполнителем позволяет получать материалы с широким интервалом свойств: плотность 850 – 1450 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии 3 – 40 МПа с учетом состава вяжущего и заполнителя. Для достижения наибольших показателей прочности композиций предпочтительны формочные массы с содержанием не более 50 % заполнителя при преобладании в нем зольной микросферы.

Исследованы способы приготовления гипсомагнезиальных формочных масс. Опробовано семь вариантов приготовления композиций, отличающихся последовательностью смешения составляющих вяжущего и порядком введения заполнителей различного строения. Выявлена предпочтительность способа, предусматривающего первоначальное приготовление суспензии из гипсомагнезиального вяжущего и солевого затворителя, последующее добавление зольной микросферы, затем введение древесных опилок фракции 0,14–0,315 мм в предварительно перемешанную смесь компонентов. Способ обеспечивает первичное взаимодействие химически активных компонентов смешанного вяжущего, в суспензии которого распределяются поэтапно частицы наполнителя по мере роста их размера. В результате формируется комбинированная волокнистая структура с пустотелым мелкодисперсным заполнителем, отличающаяся компактным расположением и повышенной прочностью сцепления компонентов различного строения (рисунок 6).



а) увеличение x100; б) увеличение x1000

Рисунок 6 – Микроструктура гипсомагнезиального композита комбинированной структуры оптимального приготовления

При введении зольной микросферы за счет высокой удельной поверхности полых частиц вязкость массы повышается. С другой стороны, за счет сферической формы и остеклованной гладкой поверхности заполнителя при приложении нагрузки наблюдается увеличение подвижности формовочной массы, что обусловлено снижением трения. Введение зольной микросферы повышает седиментационную устойчивость формовочных масс с высоким содержанием затворителя. Присутствие частиц микросферы ограничено 10 % по причине ухудшения технологических свойств и понижения прочности композиционных материалов. Эффективность зольной микросферы возрастает в комбинированных структурах, что способствует их однородности.

Разработанные рецептуры композиций способны обеспечить реализацию принципов ресурсосбережения. Технично-экономические расчеты подтверждают целесообразность и эффективность производства композиционных материалов на основе смешанных магнезиальных вяжущих и комплексного использования техногенного сырья.

Разработка композиционных материалов направлена на расширение ассортимента эффективных материалов, рациональное использование природных и техногенных ресурсов путем глубокой переработки сырья, оздоровление экологической обстановки.

Магнезиальные композиции мелкозернистой структуры характеризуются рациональным комплексным использованием одного вида техногенного материала (наполнитель, заполнитель из отходов обогащения скарново-магнетитовых руд), минимизацией доли каустического магнезита в композиции. Магнезиальные композиции мелкозернистой структуры рекомендованы для изготовления стеновых изделий и элементов благоустройства.

Магнезиальные композиции комбинированной структуры на основе органоминерального заполнителя характеризуются многообразием техногенных компонентов, сочетаемых в одной композиции; рациональным использованием отслужившей пенополистирольной упаковки, которую подвергают измельчению и используют взамен гранул, изготавливаемых по энергоемкой технологической схеме. Магнезиальные композиции комбинированной структуры с органоминеральным заполнителем рекомендованы для изготовления стеновых теплоизоляционных блоков.

Гипсомагнезиальные композиции комбинированной структуры с пустотелым мелкодиспер-

сным наполнителем и древесными волокнами характеризуются снижением доли каустического магнезита за счет частичной замены дефицитного компонента гипсовым вяжущим; комплексным использованием различных видов техногенных материалов. Гипсомагнезиальные композиции комбинированной структуры рекомендованы в качестве формовочной массы для сердечника стекломагнезитового листа.

**Выводы.** Определены рациональные приемы формирования структур магнезиальных композитов на основе комплексного использования различных техногенных материалов посредством активизирующего воздействия магнезиального вяжущего.

Повышенная чувствительность составляющих магнезиальных композиций позволяет использовать различные технологические приемы подготовки формовочных масс.

Рациональные способы приготовления формовочных масс основаны на первичном контакте компонентов, формирующих устойчивость матрицы композиционных материалов.

Предпочтительные условия формирования структуры композитов зависят в основном от вида заполнителя, ориентированы на максимальную реализацию активности вяжущего, предусматривают целенаправленное сочетание в заполнителе полимодальных частиц различного строения, формы и размеров; гарантируют надежность сцепления компонентов в единый монолит.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Зырянова В.Н., Бердов Г.И. Магнезиальные вяжущие вещества из высокомагнезиальных отходов // Известия Вузов. Строительство. – 2005. – № 10. – С. 46-53.
- 2 Черных Т.Н., Крамар Л.Я., Юрин А.Е., Носов А.В. Особенности получения магнезиального вяжущего из некоторых побочных продуктов промышленности // Цемент и его применение. – 2012. – № 5. – С. 112-117.
- 3 Зырянова В.Н., Лыткина Е.В., Бердов Г.И. Повышение механической прочности и водостойкости магнезиальных вяжущих веществ при введении минеральных наполнителей // Известия вузов. Строительство. – 2010. – № 3. – С. 21-27.
- 4 Zhu D., Zongjin li. Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phosphor-silicate cement // Cement and Concrete Composites. – 2005. – № 1. – P. 11-18.
- 5 Бердов Г.И., Зырянова В.Н., Ильина Л.В. Межфазное взаимодействие и механическая прочность композиционных вяжущих материалов // Техника и технология силикатов. – 2014. – № 5. – С. 8-13.
- 6 Петроченков Р.Г. Композиты на минеральных заполнителях // Механика строительных композитов. – М.: Московский государственный горный университет, 2005. – 328 с.
- 7 Королев Е.В. Некоторые аспекты проектирования составов многокомпонентных композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. – 2011. – № 6. – С. 32-43.

8 Зырянова В.Н., Бердов Г.И., Верещагин В.И. Физико-химические процессы и технология получения композиционных магнезиальных вяжущих материалов с использованием магнезисиликатных наполнителей // Техника и технология силикатов. – 2010. – № 1. – С. 37-41.

9 Мирюк О.А. Мелкозернистые бетоны на основе техногенного заполнителя // Бетон и железобетон в Украине. – 2010. – № 2. – С. 5-8.

10 Мирюк О.А. Магнезиальные композиты различной структуры // Известия вузов. Строительство. – 2015. – № 5. – С. 30-37.

#### REFERENCES

1 Zyrjanova V.N., Berdov G.I. Magnezial'nye vjzhushchie veshchestva iz vysokomagnezial'nykh otkhodov (Magnesia binders from high magnesium waste). *Izvestija Vuzov. Stroitel'stvo = News of educational institutions. Construction.* **2005.** 10, 46-53 (in Russ.).

2 Chernyh T.N., Kramar L.Ja., Jurin A.E., Nosov A.V. Osobennosti poluchenija magnezial'nogo vjzhushchego iz nekotorykh pobochnykh produktov promyshlennosti (Peculiarities of obtaining magnesia binder of some by-products of industry). *Cement i ego primenenie = Cement and its application* **2012.** 5, 112-117 (in Russ.).

3 Zyrjanova V.N., Lytkina E.V., Berdov G.I. *Povyshenie mekhanicheskoj prochnosti i vodostojkosti magnezial'nykh vjzhushchikh veshchestv pri vvedenii mineral'nykh napolnitelej* (To increase the mechanical strength and water resistance of magnesia binders with the introduction of mineral fillers) *Izvestija Vuzov. Stroitel'stvo = News of educational institutions. Construction.* **2010.** 3, 21-27 (in Russ.).

4 Zhu D., Zongjin li. Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phosphor-silicate cement. *Cement and Concrete Composites.* **2005.** 1, 11-18 (in Eng.).

5 Berdov G.I., Zyrjanova V.N., Il'ina L.V. *Mezhfaznoe vzaimodejstvie i mekhanicheskaja prochnost' kompozitsionnykh vjzhushchikh materialov* (Interfacial interaction and mechanical strength of the composite binders). *Tehnika i tehnologija silikatov = Technique and technology of silicates.* **2014.** 5, 8-13 (in Russ.).

6 Petrochenkov R.G. *Kompozity na mineral'nykh zapolnitel'jakh* (Composites with mineral fillers). *Mehanika stroitel'nyh kompozitov (Mechanics of building composites).* Moscow: Moskovskij gosudarstvennyj gornyj universitet, **2005**, 328 (in Russ.).

7 Korolev E.V. *Nekotorye aspekty proektirovanija sostavov mnogokomponentnykh kompozitsionnykh materialov* (Some aspects of design of compositions of the multi-component composite materials). *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnology in construction.* **2011.** 6, 32-43 (in Russ.).

8 Zyrjanova V.N., Berdov G.I., Vereshhagin V.I. *Fiziko-khimicheskie processy i tekhnologija poluchenija kompozitsionnykh magnezial'nykh vjzhushchikh materialov s ispol'zovanijem magnijsilikatnykh napolnitelej* (Physico-chemical processes and technology of magnesia binders for composite materials using magnesium silicate fillers). *Tehnika i tehnologija silikatov = Technique and technology of silicates.* **2010.** 1, 37 – 41 (in Russ.).

9 Mirjuk O.A. *Melkozernistye betony na osnove tehnogenogo zapolnitel'ja* (Fine-grained concrete based on technogenic filler). *Beton i zhelezobeton v Ukraine = Concrete and reinforced concrete in Ukraine.* **2010.** 2, 5 – 8 (in Russ.).

10 Mirjuk O.A. *Magnezial'nye kompozity razlichnoj struktury* (Magnesia composites of different structure) *Izvestija Vuzov. Stroitel'stvo = News of educational institutions. Construction.* **2015.** 5, 30 – 37 (in Russ.).

#### ТҮЙІНДЕМЕ

Негізде магнезиалдық тұтастырғыш және техногенді толтырғыштарды әр түрлі құрылымдар композициялық материалдардың зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Кендердің сәндірулері қосатын каустикалық магнезит және қалдықтары композициялықтар қолдануымен алған аралас тұтастырғыш. Техногенді толтырғышсапада сәндірулері кендердің қалдықтары, көбікті полистирол қалпына және теплоэнергетигілер ағаш үгінділер мен қалдықтар қолданды. Әр түрлі композиция құрылым материалдарда мықты қасиеттерге қалыптау массалар даярлаулар әдістің ықпалы қойылған. Қалыптау масса даярлаулар тиімді технологиялық қабылдаулары толтырғыш түрден төуелді болып жатыр. Майда дәнді құрылымдар магнезиалдық композициялықтардың даярлаулар ерекшеліктері айқындалған. Техногенді толтырғышпен сұйық компоненттің алғашқы байланысудың мақсаттылық көрсетілген. Тұтастырғыш заттан суспензия артықшылығы бар бастапқы даярлау құрамалы құрылым композициялықтар үшін және толтырғыштардың келесі кезеңді енгізуі. Композициялық материалдардың мықтылық қасиеттер анықталған. Электрондық микроскопиялар әдіспен әр түрлі құрамдың материалдардың микроқұрылымы зерттеген. Магнезиалдық композициялық материалдардың артықшылықтар белгі соққан. Әр түрлі материалдардың композициялық құрылыстар негізгі бағыттары қолдануы белгі қойылған.

**Түйінді сөздер:** магнезиалды тұтқырлар, композициялық материалдар, толтырғыштар, құрылым.

#### SUMMARY

The results of studies of composite materials of various structures on the basis of magnesia binders and fillers from production waste were presented. Compositions were obtained using the mixed binder, including caustic magnesite and tailings of skarn-magnetite ores. As technogenic fillers used tailings of skarn-magnetite ores, saw dust, waste of heat-power engineering, regenerated foam polystyrene. The influence of method of preparation of the molding mass on strength properties of composite materials of various structures is established. Rational technological methods for preparation of the molding composition depend on the type of filler. Peculiarities of preparation of magnesium compositions with fine-grained structure were revealed. The expediency of the liquid component primary contact with technogenic filler is showed. The initial preparation of the suspension of the binder and the subsequent phased introduction of the fillers is preferably for compositions of the combined structure. Mechanical properties of composite materials were determined. The microstructure of materials of different composition was investigated by the method of electron microscopy. Advantages of the magnesia composite materials were noted. The basic directions for using the composite materials with different structures are indicated.

**Key words:** magnesia binder, composite materials, fillers, structure, production waste.

Поступила 16.05.2016