

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ ХЛОРМАГНЕЗИАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ К НАСЫЩЕННЫМ СУЛЬФАТАМИ СРЕДАМ

А.И. Серебренников¹, *al.serebrennikov91@gmail.com*

Н.В. Ковалев², *kowaliow.nikita@yandex.ru*

А.А. Орлов¹, *orlovaa@susu.ru*

Г.Ф. Аверина¹, *avergf@gmail.com*

В.А. Кошелев¹, *vasilikosh@gmail.com*

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² ООО «Инсайт люди», Москва, Россия

Аннотация. Данная статья посвящена исследованию стойкости композитов на основе доломитовых магниевых вяжущих, затворяемых водным раствором хлористого магния, к длительному воздействию жидких сред, насыщенных сульфат-ионами. С этой целью проводили оценку влияния длительного насыщения образцов водным раствором сульфата натрия на изменение их массы, линейных размеров, прочностных характеристик и фазового состава. Поскольку магниевые вяжущие относятся к группе вяжущих воздушного твердения, использовали две серии контрольных образцов, выдерживаемые в воздушно-сухих условиях и в насыщенном водой состоянии. Продолжительность эксперимента составила шесть месяцев. В результате исследования было установлено, что в течение данного промежутка времени изменение физико-механических характеристик и фазового состава образцов, хранившихся в воде и водном растворе сульфатов, имеют схожий характер и вызваны малым коэффициентом водостойкости магниевых вяжущих. Следов химического взаимодействия минералов магниевых вяжущих с сульфат-ионами обнаружено не было. Таким образом, хлор-магниевые композиты при условии высокого коэффициента водостойкости могут использоваться в агрессивных сульфатных средах.

Ключевые слова: магниевые вяжущие, доломитовые вяжущие, хлормагниевые композиты, сульфатостойкость, сульфат-ионы

Для цитирования. Исследование стойкости хлормагниевых композитов к насыщенным сульфатами средам / А.И. Серебренников, Н.В. Ковалев, А.А. Орлов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». 2023. Т. 23, № 1. С. 28–36. DOI: 10.14529/build230104

Original article
DOI: 10.14529/build230104

THE STUDY OF THE RESISTANCE OF CHLOROMAGNESIUM COMPOSITES TO MEDIUMS SATURATED WITH SULFATES

A.I. Serebrennikov¹, *al.serebrennikov91@gmail.com*

N.V. Kovalev², *kowaliow.nikita@yandex.ru*

A.A. Orlov¹, *orlovaa@susu.ru*

G.F. Averina¹, *avergf@gmail.com*

V.A. Koshelev¹, *vasilikosh@gmail.com*

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² Insight People LLC, Moscow, Russia

Abstract. This article studies the resistance of composites based on dolomitic magnesium binders mixed with an aqueous solution of magnesium chloride to long-term exposure to liquid media saturated with sulfate ions. We evaluated the effect of the long-term saturation of samples in an aqueous solution of sodium sulfate on the change in their mass, linear dimensions, strength characteristics, and phase composition. Since magnesium binders belong to the group of air-hardening binders, two series of control samples were kept in air-dry conditions and in a state saturated with water. The duration of the experiment was six months. During this period, the change in the physical and mechanical characteristics and phase composition of the samples stored in water and an aqueous solution of sulfates are similar in nature and are caused

by a low coefficient of water resistance of magnesia binders. No traces of chemical interaction of magnesium stone minerals with sulfate ions were found. Thus, chloromagnesium composites, provided that they have a high water-resistance coefficient, can be used in aggressive sulfate environments.

Keywords: *magnesia binders, dolomite binders, magnesium chloride composites, sulfate resistance, sulfate ions*

For citation. Serebrennikov A.I., Kovalev N.V., Orlov A.A., Averina G.F., Koshelev V.A. The study of the resistance of chloromagnesium composites to mediums saturated with sulfates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2023;23(1):28–36. (in Russ.). DOI: 10.14529/build230104

Введение

Современные темпы развития строительной отрасли диктуют не только потребность постоянного повышения темпов выпуска традиционных типов продукции, но и необходимость активной разработки и внедрения новых видов строительных материалов, в том числе обладающих специальными эксплуатационными свойствами, например, стойкостью к кислотам, щелочам, электромагнитному излучению и другим ныне распространенным видам агрессивных эксплуатационных сред. В частности, до сих пор не теряют своей актуальности исследования, посвященные разработке строительных композитов, стойких к воздействию жидких сред, насыщенных сульфатами. Сульфат-ионы широко распространены в природных водах, в различной концентрации они присутствуют в пресноводных водоемах, грунтовых водах и морской воде [1, 2]. На данный момент большинство видов строительных конструкций и сооружений возводится на основе портландцементных бетонов. В присутствии сульфат-ионов растворимость слагающих цементный камень минералов повышается, становится возможным протекание ионно-обменных реакций, продукты которых увеличиваются в объеме, вызывая внутренние напряжения. Таким образом, для портландцементных бетонов наличие таких ионов стимулирует развитие коррозионных процессов первого, второго и третьего видов [3–8], а большинство современных научных исследований посвящено исследованию способов модификации цементного камня с целью повышения его стойкости к насыщенным сульфатами средам [9–13].

Принципиально новым направлением в разработке сульфатостойких материалов является использование иных типов минеральных матриц, фазовый состав которых представлен соединениями, менее подверженными воздействию сульфат-ионов. Существует мнение, что подобными свойствами обладают искусственные каменные материалы, получаемые на основе магнезиальных вяжущих. В зависимости от применяемого вида затворителя на основе магнезиального вяжущего можно получить хлормagneзиальные и сульфомagneзиальные композиции. Первый тип обладает высокими прочностными характеристиками и относительно низкой стойкостью к длительному водонасыщению, второй тип, наоборот, при более

низких прочностных характеристиках практически невосприимчив к воде [14–18].

В данной работе приводится исследование влияния длительного воздействия насыщенных сульфатами сред на физико-химические и физико-механические характеристики хлор-магнезиальных композитов. К задачам данного исследования относится выявление наличия ионно-обменных реакций между сульфат-ионами и фазообразующими минералами хлор-магнезиального камня, а также определение изменения массы, линейных размеров и прочностных характеристик его образцов.

Материалы и методы исследования

Для изготовления образцов хлор-магнезиальных композитов использовали доломитовое магнезиальное вяжущее, затворенное раствором бишофита плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ до образования теста нормальной густоты. При изготовлении образцов использовали добавку триполифосфата натрия в количестве 0,5 % от массы вяжущего для замедления сроков схватывания и снижения склонности композита к трещинообразованию. Для определения прочности вяжущего при изгибе и сжатии, а также для определения изменения линейных размеров и массы изготавливали образцы-балочки размером $4 \times 4 \times 16 \text{ см}$. В торцах образцов устанавливали реперы для последующего определения линейных деформаций с помощью индикаторов часового типа. Было изготовлено три серии образцов. После 7 суток хранения в естественных условиях три серии были переданы на последующие испытания. Первая серия хранилась в воздушно-сухих условиях, вторая – в насыщенном водой состоянии, третья – в 5%-ном водном растворе сульфата натрия при комнатной температуре. Для идентификации фаз и расчета их количества использовали методы рентгенофазового и дифференциально-термического анализа.

Исследовательская часть

В ходе эксперимента каждые 28 суток новые партии образцов подвергались физико-механическим испытаниям, в том числе производилось измерение массы, измерение линейных деформаций, определение предела по прочности при изгибе и сжатии. У испытанных на прочность образцов отбирали пробы из зоны контакта с агрессивной

средой для исследования изменений фазового состава.

График изменения среднего значения массы контрольных образцов первой серии, хранившихся в воздушно-влажностных условиях в период с января по июнь, приведен на рис. 1.

Исходя из полученных значений изменения массы по времени, можно сделать вывод, что масса образцов изменяется незначительно, в пределах менее 1 %, что может считаться погрешностью измерений и, вероятно, указывает на отсутствие химического взаимодействия образцов со средой. Данное наблюдение подтверждает исследование линейных размеров образцов по времени (рис. 2).

Из графика видно, что изменения линейных размеров в период проведения эксперимента также являются незначительными, в пределах меньше

1 %, что является погрешностью измерений, из этого можно сделать вывод, что образцы со временем остаются неизменными.

В ходе исследования прочностных характеристик образцов данной серии был установлен незначительный рост пределов прочности при изгибе и сжатии. График, отражающий изменение средних значений прочности образцов при сжатии, приведен на рис. 3.

Аналогичным образом проводили исследование свойств контрольных образцов второй серии, хранившихся в воде и серии основных образцов, хранившихся в 5%-ном растворе сульфата натрия.

Результаты определения изменения массы образцов двух серий показали сходный характер кривой набора массы, в качестве примера приведен график изменения массы серии основных образцов (рис. 4).

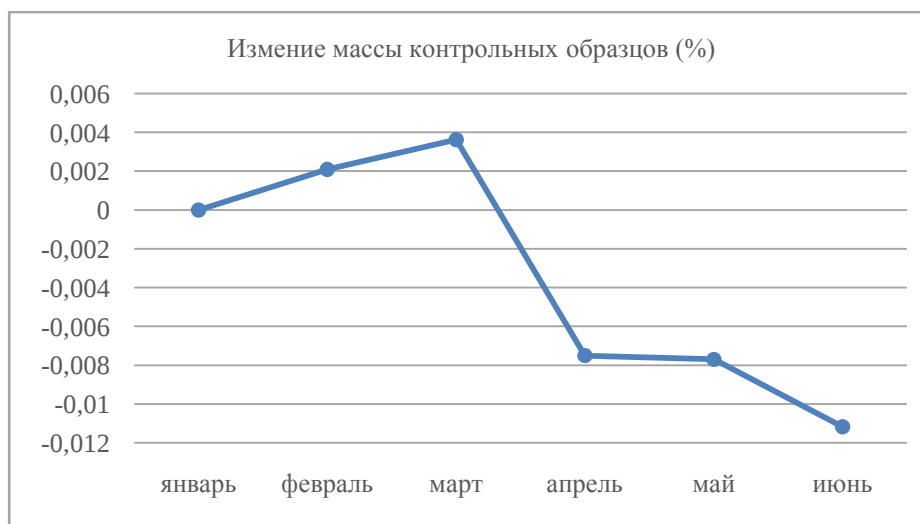


Рис. 1. График изменения массы контрольных образцов первой серии в период с января по июнь

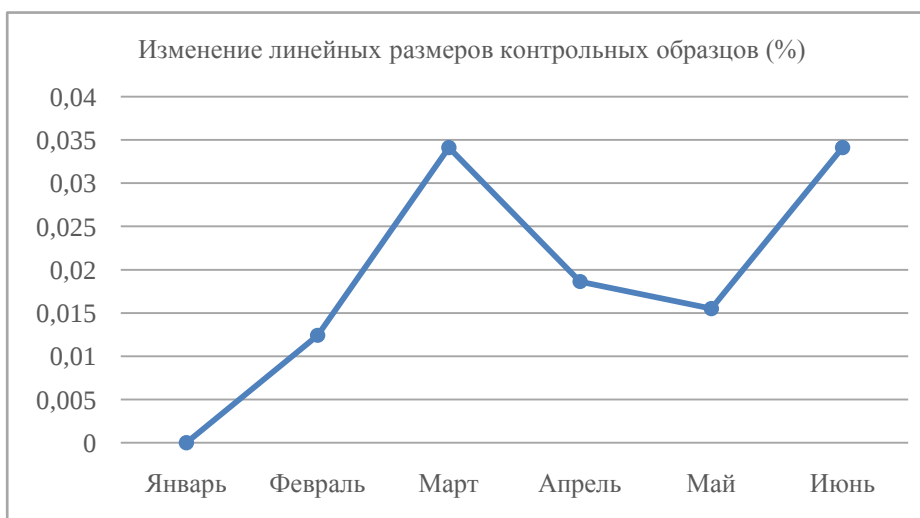


Рис. 2. График изменения линейных размеров контрольных образцов первой серии в период с января по июнь

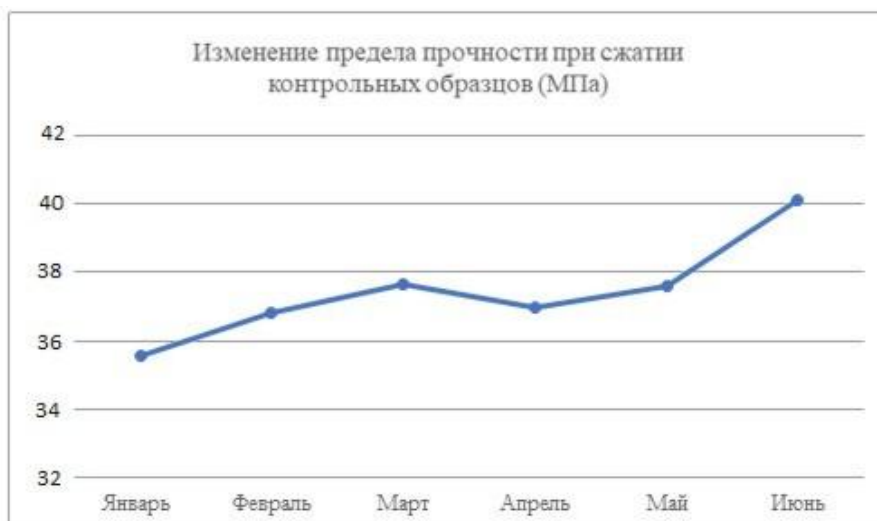


Рис. 3. График изменения предела прочности на сжатие контрольных образцов первой серии в период с января по июнь

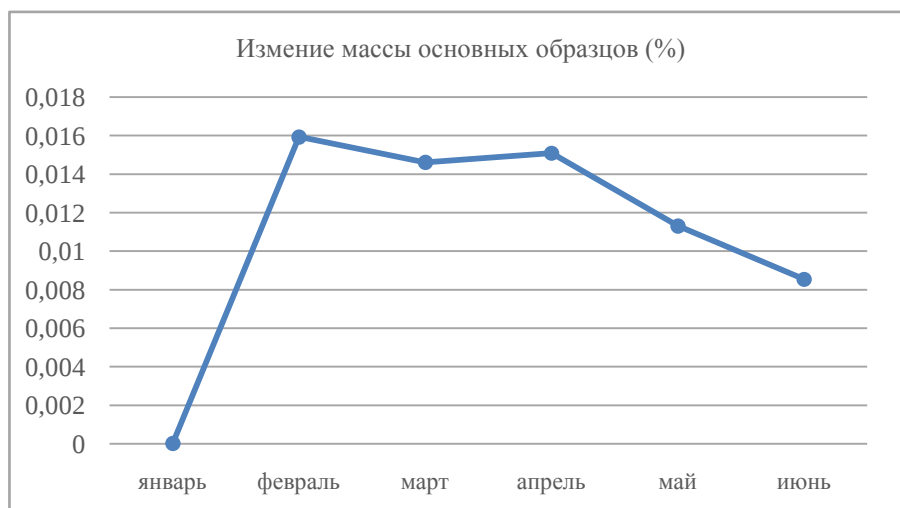


Рис. 4. График изменения массы основных образцов в период с января по июнь

Проанализировав полученные графики, можно отметить резкое изменение массы в период с января по февраль, обусловленный сменой воздушно-сухой среды на среду 5%-ного раствора сульфата натрия, что впоследствии приводит к водонасыщенному состоянию, сопровождающемуся повышением массы образцов в феврале. Показатели среднего значения изменения массы в период с февраля по июнь можно считать равными, так как разница результатов измерений составляет менее 1 %, что является допустимой погрешностью. Но можно отметить незначительное, но стабильное изменение массы в период с апреля по июнь, обусловленное, вероятно, воздействием среды на образцы.

Данные выводы подтверждает исследование серии основных образцов на изменение линейных размеров с января по июнь. Результаты исследования приведены в виде графика (рис. 5).

Закономерности изменения прочностных характеристик образцов данных серий также можно назвать схожими: в ходе испытаний было отмечено снижение пределов прочности как при изгибе, так и при сжатии. Для анализа воздействия среды хранения на образцы сравним значения предела прочности при сжатии контрольных образцов первой серии со значениями предела прочности при сжатии основных образцов. Графики зависимости значений прочности от времени, проведённого в растворе, приведены на рис. 6.

Снижение прочностных характеристик образцов, находящихся в воде, связано с невысоким коэффициентом размягчения хлормagneзиальных композитов. У образцов, хранившихся в водном растворе сульфатов, этот эффект может быть связан также с химическим взаимодействием минералов хлормagneзиального камня с сульфатом натрия. Для уточнения причины снижения прочно-

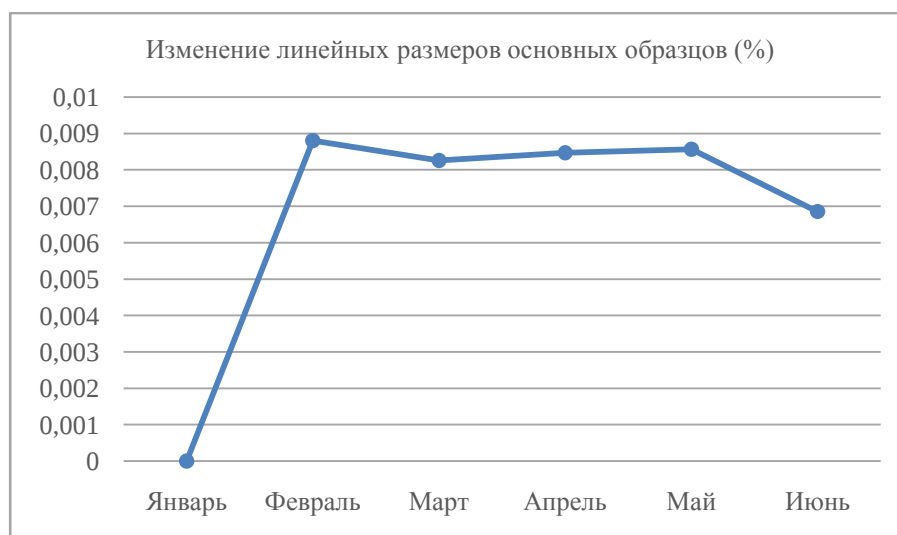


Рис. 5. График изменения линейных размеров основных образцов в период с января по июнь

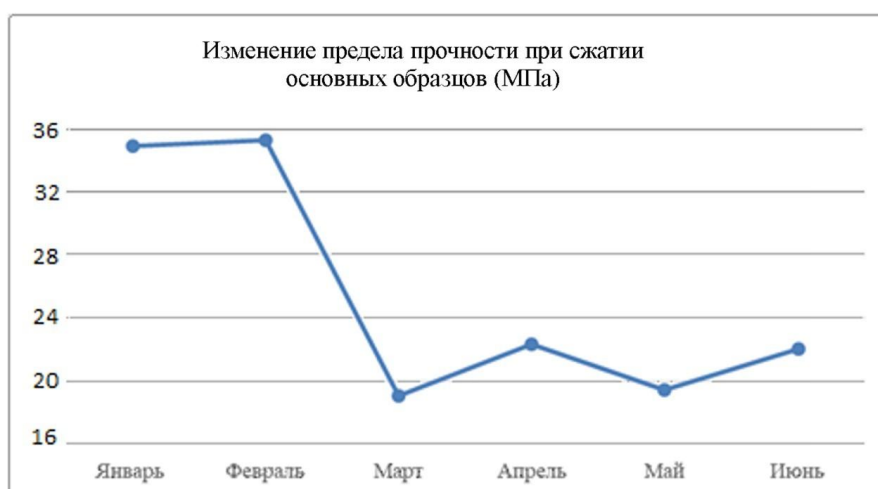


Рис. 6. График изменения предельных значений прочности основных образцов в период с января по июнь

сти образцов без изменения их линейных размеров и массы провели синхронный термический анализ контактных зон образцов из каждой серии.

На рис. 7 приведены термограммы контактных зон образцов из двух контрольных серий, отобранных в июне.

Анализируя приведенные термограммы, можно сделать вывод, что при длительном выдерживании хлормagneзиальных композитов в воде происходит интенсивное выщелачивание оксигидрохлоридов магния, на что указывает снижение потерь массы на интервале 120...325 °С у образцов второй контрольной серии по сравнению с образцами из первой контрольной серии. При этом у образцов второй серии наблюдается повышение процента потери массы в диапазоне температур 325...400 °С, что указывает на повышение доли гидроксида магния в составе магнезиального камня.

Аналогичным образом выглядит типичная термограмма образцов основной серии по сравнению с образцами первой контрольной серии (рис. 8).

На данных термограммах не наблюдается нехарактерных эндо- и экзотермических эффектов, а проценты потери массы находятся в пределах погрешности по сравнению с кривыми ТГ и ДТА образцов второй контрольной серии. Факт наличия данных фаз подтвержден методом РФА.

Совместно с отсутствием выраженных различий в изменении массы и линейных размеров образцов можно сделать вывод, что ионно-обменных реакций между насыщенной сульфатами средой и минералами магнезиального камня не происходит. Однако как и в мягкой воде, происходит растворение оксигидрохлоридов и вынос ионов хлора из композита, сопровождаемые образованием малопрочных соединений гидроксида магния.

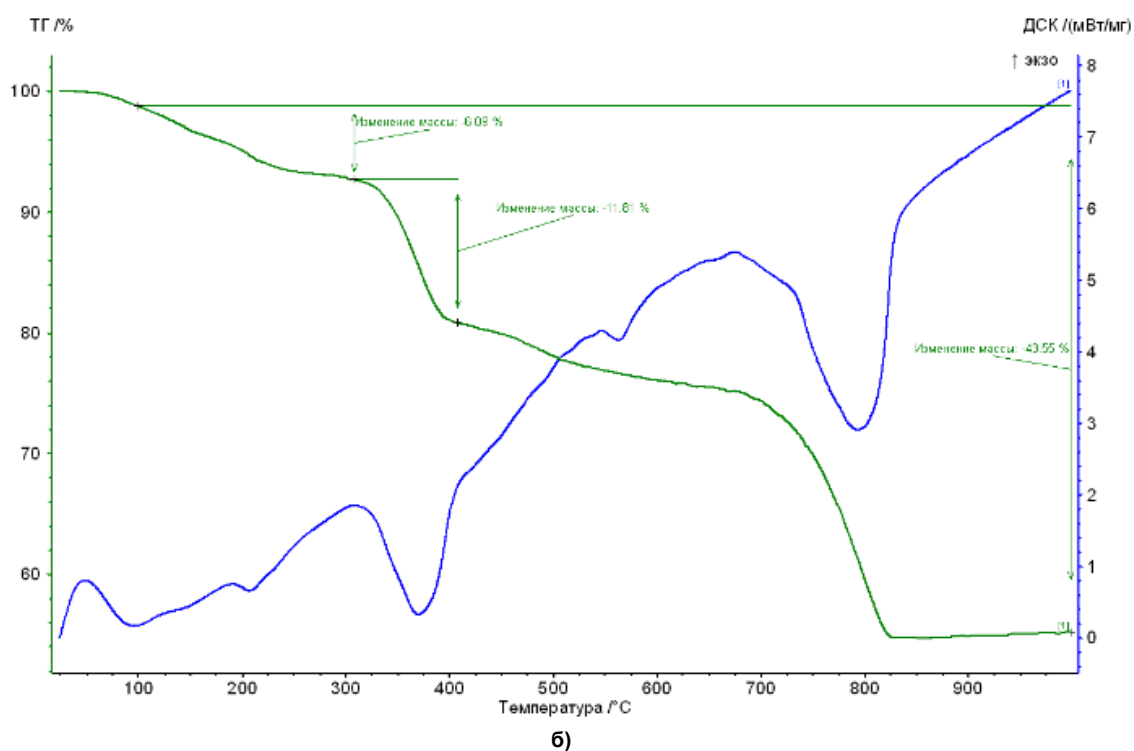
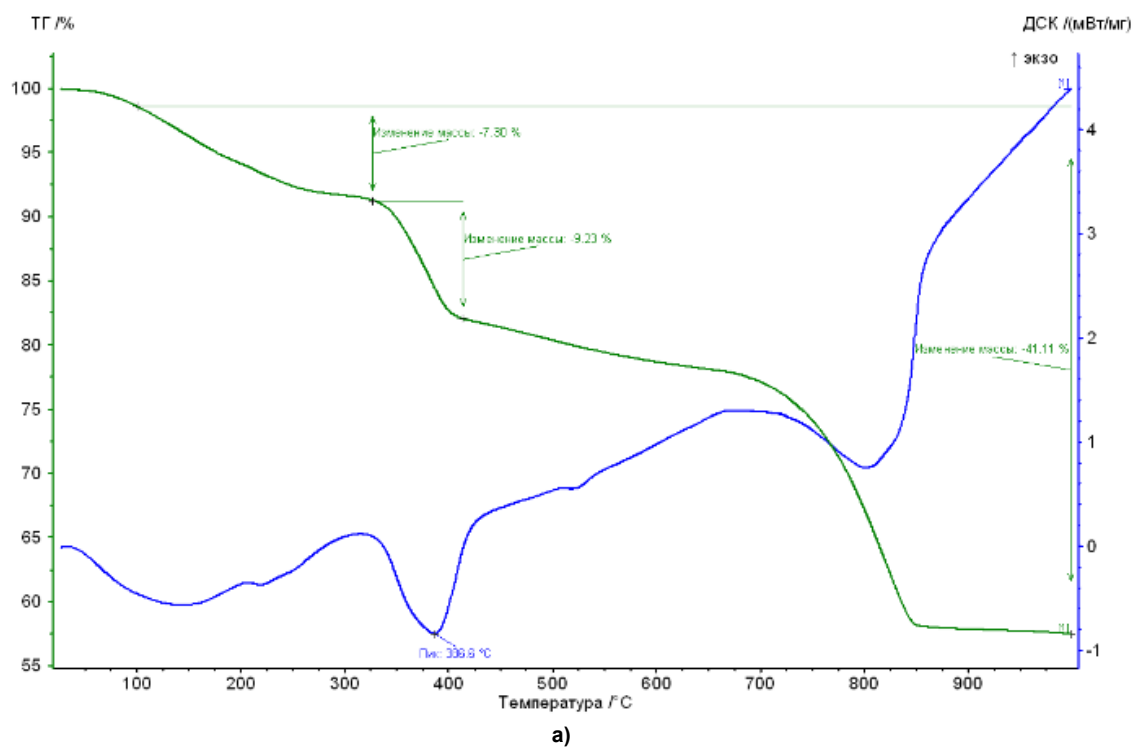


Рис. 7. Термограммы образцов контрольных серий:
а) хранившихся в воздушно-сухих условиях, б) хранившихся в насыщенном водой состоянии

Выводы

В ходе данного исследования было установлено снижение прочностных характеристик образцов магниезиального камня, подвергнутых длительному насыщению раствором сульфата натрия при отсутствии выраженных изменений массы и линейных

размеров с момента первичного насыщения. Аналогичные характеристики были установлены для образцов, находившихся в насыщенном водой состоянии. Исследование изменения фазового состава образцов показало, что в среде воды и водного раствора происходит вымывание ионов хлора с повы-

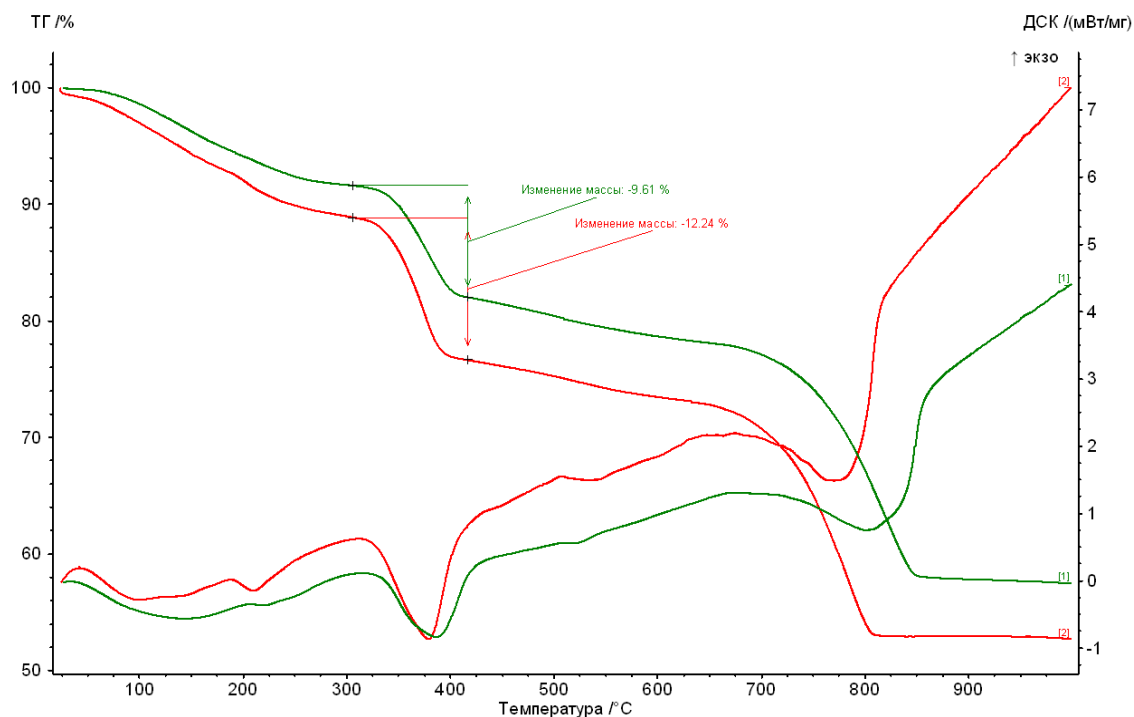


Рис. 8. Термограммы образцов основной и первой контрольной серии

шением доли гидроксида магния, связанное с относительно высокой растворимостью оксигидрохлоридов. Учитывая также отсутствие в составе образцов новых химических соединений, можно предпо-

ложить, что перспективным направлением будет исследование в сульфатной среде образцов магнезиального камня, модифицированного добавками, повышающими его водостойкость.

Список литературы

1. Самтанова Д.Э. Мониторинг содержания хлорид-ионов и сульфат-ионов в пластовых водах нефтяных месторождений Северо-Западного Прикаспия // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 5. С. 462.
2. Исследование качества воды города Новокузнецка / Т.С. Павелко, Е.А. Кузнецова, А.Р. Горбунова, Д.С. Павлов // Инновации в технологиях и образовании: Сборник статей участников XI международной научно-практической конференции, Белово, 28–29 апреля 2018 года / Отв. ред. Л.И. Законнова. Белово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2018. С. 161–165.
3. Особенности процесса сульфатной коррозии бетона в агрессивных средах / В.Е. Румянцева, И.Н. Гоглев, М.Е. Шестеркин, И.В. Чернова, И.В. Воробьев // Информационная среда вуза. 2017. № 1(24). С. 69–73.
4. Базанов С.М., Федосов С.В. О некоторых проблемах сульфатной коррозии бетона // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2004. № 11. С. 27–30.
5. Гусев Б.В., Файвусович А.С. Математическая модель процесса сульфатной коррозии бетона с учетом физико-химических превращений // Инновации и инвестиции. 2018. № 11. С. 240–255.
6. Брыков А.С. Сульфатная коррозия портландцементных бетонов // Цемент и его применение. 2014. № 6. С. 96–103.
7. Шевелёва М.Г., Гунцов А.В., Фокин А.Е. Влияние сульфат-ионов на коррозию бетона // Приоритетные направления науки и технологий XXI века: Сборник статей Международной научно-практической конференции, Уфа, 15 сентября 2017 года. Уфа: Общество с ограниченной ответственностью Научно-исследовательский центр «АНТРОВИТА», 2017. С. 85–87.
8. Фролов Н.В. Исследование аспектов сульфатной коррозии железобетонных конструкций // Ресурсосбережение и экология строительных материалов, изделий и конструкций: сборник научных трудов Международной научно-практической конференции, Курск, 16 ноября 2018 года. Курск: Юго-Западный государственный университет. 2018. С. 345–349.

9. Сафаров К.Б., Степанова В.Ф. Регулирование реакционной способности заполнителей и повышение сульфатостойкости бетонов путем совместного применения низкокальциевой золы-уноса и высокоактивного метакриолита // *Строительные материалы*. 2016. № 5. С. 70–73.
10. Повышение сульфатостойкости бетонов на основе портландцемента в условиях Якутии / В.В. Кайманов, А.А. Докунаева, Д.В. Васильева и др. // *Промышленное и гражданское строительство*. 2013. № 8. С. 35–36.
11. Троян В.В., Сирак А.Ю. Портландцементные бетоны повышенной сульфатостойкости // *Строительные материалы и изделия*. 2015. № 3–4. С. 33–35.
12. Повышение сульфатостойкости цементосодержащих композиций вследствие кристаллизации нанопаз / В.В. Турчин, Л.В. Юдина, А.Р. Ибатуллина, А.Р. Саттарова // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2012. № 2. С. 173–180.
13. Потапов В.В., Горев Д.С. Сравнительные результаты повышения прочности бетона вводом нанокремнезема и микрокремнезема // *Современные наукоемкие технологии*. 2018. № 9. С. 98–102.
14. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. Рига: Зинатне, 1971. 189 с.
15. Крамар Л.Я., Зимич В.В., Молочкова Н.В. Эффективный сульфомagneзиальный камень // *Технологии бетонов*. 2014. № 9(98). С. 14–15.
16. Лукаш Е.В., Кузьменков М.И. Пути повышения водостойкости материалов на основе магнезиального цемента // *Сухие строительные смеси*. 2013. № 5(37). С. 20–24.
17. Повышение водостойкости магнезиального камня для твердеющих закладочных смесей из техногенных доломитов / Г.Ф. Аверина, А.В. Катасонова, В.В. Зимич, Т.Н. Черных // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура»*. 2016. Т. 16, № 2. С. 28–32. DOI: 10.14529/build160205
18. Крамар Л.Я., Черных Т.Н., Трофимов Б.Я. Особенности твердения магнезиального вяжущего // *Цемент и его применение*. 2006. № 5. С. 58–61.

References

1. Samtanova D.E. Monitoring of chloride ions and sulfate ions in the formation water oil fields of the North-west Caspian. *Modern Problems of Science and Education. Surgery*. 2013;5:462. (In Russ.)
2. Pavelko T.S., Kuznetsova E.A., Gorbunova A.R., Pavlov D.S. [Investigation of the water quality of the city of Novokuznetsk] In: *Innovatsii v tekhnologiyakh i obrazovanii: Sbornik statey uchastnikov XI mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, 28–29 April 2018*. Belovo: T.F. Gorbachev Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education; 2018. P. 161–165. (In Russ.)
3. Rumyantseva V.E., Goglev I. N., Shesterkin M.E., Chernova I.V., Vorobiev I.V. Peculiarities of sulfate corrosion of concrete in aggressive environments. *Informatsionnaya sreda vuza*. 2017;1(24):69–73. (In Russ.)
4. Bazanov S.M., Fedosov S.V. [About some problems of sulphate corrosion of concrete]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo*. 2004;11:27–30. (In Russ.)
5. Gusev B.V., Fayvusovich A.S. [Mathematical model of the process of sulphate corrosion of concrete taking into account physical and chemical transformations]. *Innovation and Investment*. 2018;11:240–255. (In Russ.)
6. Brykov A.S. Sulfate corrosion of portland cement concretes. *Cement and its Applications*. 2014;6:96–103. (In Russ.)
7. Sheveleva M.G., Guntsov A.V., Fokin A.E. [The effect of sulfate ions on concrete corrosion]. In: *Prioritetnye napravleniya nauki i tekhnologii XXI veka: Sbornik statey Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, 15 September 2017*. Ufa: Obshchestvo s ogranichennoy otvetstvennost'yu Nauchno-issledovatel'skiy tsentr "ANTROVITA"; 2017. P. 85–87. (In Russ.)
8. Frolov N.V. [Investigation of aspects of sulfate corrosion of reinforced concrete structures]. In: *Resursosberezhenie i ekologiya stroitel'nykh materialov, izdeliy i konstruktsiy: sbornik nauchnykh trudov Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, 16 November 2018*. Kursk: Southwest State University; 2018. P. 345–349. (In Russ.)
9. Safarov K.B., Stepanova V.F. Regulation of reaction capacity of fillers and increasing sulfate resistance of concretes by combined use of low-calcium fly ash and high-active metakaolin. *Stroitel'nye Materialy*. 2016;5:70–73. (In Russ.)
10. Kaymanov V.V., Dokunaeva A.A., Vasil'eva D.V., Egorova A.D., Popova M.N. Increase of sulfate resistance of concretes on the basis of portland cement under conditions of Yakutia. *Industrial and Civil Engineering*. 2013;8:35–36. (In Russ.)
11. Troyan V.V., Sirak A.Yu. [Portland cement concretes of increased sulphate resistance]. *Construction materials and products*. 2015;3–4:33–35. (In Russ.)
12. Turchin V.V., Yudina L.V., Ibatullina A.R., Sattarova A.R. Enhancement of sulphate resistance of cement containing composition due to crystallization of nanophases. *Intelligent Systems in Manufacturing*. 2012;2:173–180. (In Russ.)

13. Potapov V.V., Gorev D.S. Comparative results of concrete compressive strength rising by addition of nanosilica and microsilica. *Modern high technologies*. 2018;9:98–102. (In Russ.)
14. Vayvad A. Ya. *Magnezial'nye vyazhushchie veshchestva* [Magnesia binders]. Riga: Zinatne; 1971. 189 p. (In Russ.)
15. Kramar L.Ya., Zimich V.V., Molochkova N.V. [Effective sulfomagnesial stone]. *Concrete Technologies*. 2014;9(98):14–15. (In Russ.)
16. Lukash E.V., Kuz'menkov M.I. [Ways to increase the water resistance of materials based on magnesia cement]. *Dry mortars and plasters*. 2013;5(37):20–24. (In Russ.)
17. Averina G.F., Katasonova A.V., Zimich V.V., Chernykh T.N. Improvement of water resistance of magnesia stone for hardening of filling mixtures from man-made dolomite. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2016;16(2):28–32. (In Russ.) DOI: 10.14529/build160205
18. Kramar L.Ya., Chernykh T.N., Trofimov B.Ya. [Features of hardening of magnesia binder]. *Cement and its Applications*. 2006;5:58–61. (In Russ.)

Информация об авторах:

Серебренников Александр Игоревич, магистрант кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; al.serebrennikov91@gmail.com

Ковалев Никита Владимирович, ООО «Инсайт люди», Москва, Россия; kowaliow.nikita@yandex.ru

Орлов Александр Анатольевич, кандидат технических наук, заведующий кафедрой «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; orlovaa@susu.ru

Аверина Галина Федоровна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; averinagf@susu.ru

Кошелев Василий Александрович, аспирант кафедры «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; vasilikosh@gmail.com

About the authors:

Alexander I. Serebrennikov, master's student of the Department of Building Materials and Products, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; al.serebrennikov91@gmail.com

Nikita V. Kovalev, Insight People LLC, Moscow, Russia; kowaliow.nikita@yandex.ru

Alexander A. Orlov, Candidate of Technical Sciences, Head of the Building Materials and Products Department, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; orlovaa@susu.ru

Galina F. Averina, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Building Materials Products, South Ural State University (Chelyabinsk), averinagf@susu.ru

Vasily A. Koshelev, post-graduate student of the Department of Building Materials and Products, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; vasilikosh@gmail.com

Статья поступила в редакцию 21.11.2022, принята к публикации 12.12.2022.

The article was submitted 21.11.2022; approved after reviewing 12.12.2022.