

УДК:666.962.3

DOI: 10.48612/NewsKSUAE/74.7

EDN:FAOGAK



## Исследование влияния метакАОлина на продукты гидратации магнезиального камня на основе каустического доломита

Ю.В.Бикаева<sup>1</sup>, Р.А. Ибрагимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский государственный архитектурно-строительный университет,  
г. Казань, Российская Федерация

**Аннотация:** *Постановка задачи.* Актуальной проблемой применения магнезиальных вяжущих материалов является образование свободного гидроксида магния, снижающего прочностные и эксплуатационные характеристики изделий. В данной работе исследовано влияние метакАОлина на физико-химические свойства, фазовый состав и микроструктуру магнезиального камня на основе каустического доломита. *Целью исследования* являлось изучение влияния концентрации метакАОлина на фазовый состав и прочность магнезиального камня в 28 суточном возрасте, определение оптимальной концентрации метакАОлина. Задачи исследования заключались в определении влияния содержания метакАОлина на свойства магнезиального камня, анализе структуры и фазового состава магнезиального камня при его введении и установлении оптимальной концентрации добавки для формирования стабильной матрицы материала.

*Результаты.* Определено влияние добавки метакАОлина в количестве до 20 % от массы каустического доломита на прочность и плотность магнезиального камня, исследована гидратная структура рентгенофазовым и электронно-микроскопическим анализом. При концентрации метакАОлина 7–10% снижение прочности на сжатие является минимальным (до 6,4 %), что свидетельствует о возможности применения таких дозировок без значительного ухудшения эксплуатационных характеристик изделий на основе магнезиальных вяжущих. По данным микроструктурного анализа наблюдается формирование гидросиликатов магния и алюмосиликатов, участвующих в армировании магнезиального камня.

*Выводы.* МетакАОлин активно взаимодействует с продуктами гидратации магнезиального вяжущего, изменяя микроструктуру и фазовый состав магнезиального камня. Оптимальная концентрация добавки обеспечивает формирование стабильной матрицы и сохранение прочностных свойств материала.

**Ключевые слова:** магнезиальное вяжущее; каустический доломит; метакАОлин; микроструктура; механические свойства; прочность при сжатии; гидратация.

**Для цитирования:** Бикаева Ю.В., Ибрагимов Р.А. Исследование влияния добавки метакАОлина на продукты гидратации магнезиального камня на основе каустического доломита // Известия КГАСУ, 2025, № 4 (74), с. 76–86, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/74.7, EDN: FAOGAK

## Study of the influence of metakaolin on the hydration products of magnesia stone based on caustic dolomite

Yu.V. Bikaeva<sup>1</sup>, R.A. Ibragimov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

**Abstract:** *Problem statement.* An important issue in the use of magnesia binders is the formation of free magnesium hydroxide, which reduces the strength and performance characteristics of the products. This study investigates the effect of metakaolin on the

physicochemical properties, phase composition, and microstructure of magnesia stone based on caustic dolomite. The aim of the research was to investigate the influence of metakaolin concentration on the phase composition and strength of magnesia stone at 28 days of age, and to determine the optimal concentration of metakaolin. The research objectives were to determine the effect of metakaolin content on the properties of magnesia stone, to analyze the structure and phase composition of magnesia stone upon metakaolin addition, and to establish the optimal metakaolin concentration for forming a stable material matrix.

*Results.* The effect of metakaolin addition up to 20% by mass of caustic dolomite on the strength and density of magnesia stone was determined, and the hydrate structure was studied using X-ray diffraction and electron microscopy. At metakaolin concentration of 7–10%, the reduction in compressive strength was minimal (up to 6.4%), indicating the possibility of using such dosages without significant deterioration of performance characteristics for magnesia binders. Microstructural analysis showed the formation of magnesium hydrosilicates and aluminosilicates that contribute to the reinforcement of magnesia stone.

*Conclusions.* Metakaolin actively interacts with the hydration products of magnesia binders, altering the microstructure and phase composition of the magnesia stone. The optimal additive concentration ensures the formation of a stable matrix and the preservation of the material's strength properties.

**Key words:** magnesia binder; caustic dolomite; metakaolin; microstructure; mechanical properties; compressive strength; hydration.

**For citation:** Bikaeva Yu.V., Ibragimov R.A. Study of the influence of metakaolin on the hydration products of magnesia stone based on caustic dolomite // News of KSUAE, 2025, No. 4 (74), P. 76-86, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/74.7, EDN: FAOGAK

## 1. Введение

Магнезиальные вяжущие материалы, открытые в XIX веке, сохраняют актуальность и в настоящее время. Благодаря совокупности ценных эксплуатационных характеристик они находят применение в различных областях: строительной индустрии (отделочные и облицовочные материалы, ксилолитовые полы, штукатурные и кладочные растворы), производстве теплоизоляционных и химически стойких покрытий, а также в создании огнеупорных и декоративных изделий. На их основе получают широкий спектр материалов, включая кислото- и морозостойкие штукатурки, огнеупорные блоки, герметики и специальные композиции с заданными свойствами. Особое место среди них занимают строительные смеси и растворы на основе магнезиальных вяжущих, которые благодаря сочетанию прочности, экологичности и технологичности находят всё более широкое применение в практике современного строительства.

Сырьё для получения магнезиальных вяжущих характеризуется варьирующимся содержанием оксида магния ( $MgO$ ). Примеси, присутствующие в исходном сырьё, преимущественно выполняют роль наполнителей и тем самым снижают объём фазовых соединений, формирующих прочностной каркас материала. Существенной проблемой является образование гидроксида магния  $Mg(OH)_2$ , возникающего при взаимодействии активного оксида магния с водой. Избыточное количество  $Mg(OH)_2$  сопровождается увеличением объёма твёрдой фазы, что вызывает внутренние напряжения, неравномерное расширение и растрескивание материала [1-2]. В результате снижается прочность и долговечность изделий, ухудшаются эксплуатационные характеристики строительных смесей и растворов на основе магнезиальных вяжущих.

Перспективным направлением минимизации указанных негативных процессов является использование активных минеральных добавок. Введение диоксида кремния способствует связыванию избыточного количества гидроксида магния с образованием стабильных силикатных соединений, что позволяет стабилизировать структуру материала [3-4], повысить его прочностные характеристики и обеспечить долговечность строительных смесей и растворов на магнезиальной основе [5-6].

Добавка на основе активного микрокремнезема влияет на образование гидросиликатов магния различной основности [7]. Так при введении 1-10 %  $SiO_2$  в

магнезиальное вяжущее при комнатной температуре на воздухе одновременно с продуктами твердения образуется оксигидрохлоридное соединение магния и кремния  $3\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В случае набора прочности в воде увеличивается содержание гидроксида магния. Добавка кремнезема формирует игольчатые структуры кристаллогидратов длиной до 5 мкм и толщиной до 200 нм, что обеспечивает повышение коэффициента водостойкости и прочности при сжатии магнезиального камня.

При увеличении содержания микрокремнезема до 10–15 % от массы MgO прочность магнезиального камня возрастает более чем на 30 % по сравнению с контрольными образцами [8]. Свободный MgO и вступает в реакцию с и обеспечивает образование игольчатых кристаллов оксигидрохлорида магния и кремния ( $x\text{MgO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 0,3-1,7$ ;  $y = 0,1-1,2$ ;  $z = 1,2-3,8$ ). Такая структура выполняет армирующую функцию. Введение кремнезема снижает количество брусита, что увеличивает прочность на сжатие в возрасте 90 суток до 67 МПа.

По данным Устиновой Ю.В. [9], замена 1/6 части каустического магнезита микрокремнеземом с последующей механоактивацией смеси и затворением водой позволила получить камень с прочностью при сжатии в водонасыщенном состоянии 21 МПа при воздушном и 12 МПа при гидравлическом твердении. На ИК-спектрах образцов отмечены области характеристических частот, соответствующие образованию соединения диопсида  $\text{CaMg}(\text{SiO}_2\text{O}_6)$  в результате химического взаимодействия. В ряде работ указывается на возможность формирования гидросиликатов магния (M-S-H), не обладающих высокой прочностью, что ограничивает целесообразность применения микрокремнезема без дополнительной активации [10].

Метакаолин, отличающийся от микрокремнезема химической природой, чаще применяется в строительной индустрии как алюмосиликатный пуццолан. Он способствует повышению механических свойств изделий [11–12], пластичности [13], удобоукладываемости и решает проблему низкой прочности магнезиального цемента в ранние сроки твердения [14].

Так, в работе [15] показано, что введение метакаолина (10–30 %) в магнезиально-сульфоалюминатный цемент снижает текучесть и сокращает время начала и конца твердения на 15–27 и 25–48 минут соответственно. При этом прочность на сжатие в 1 сутки увеличивалась в 1,9–2 раза, а на изгиб — в 1,36–1,39 раза по сравнению с контрольными образцами.

В [16] установлено, что введение метакаолина в количестве 2–50 % от активного MgO обеспечивает составам магнезиального цемента повышенную седиментационную стойкость, водостойкость (90–110 %), водоудерживающую способность и прочность при сжатии до 44,4 МПа.

Эффективность введения метакаолина подтверждена также Aiken и соавт. [17]. При содержании MgO 86,87 % прочность на сжатие достигала 100 МПа при введении метакаолина в количестве 10–20 %. Однако эффективность применения метакаолина при использовании низкообжигового вяжущего (каустического доломита) изучена недостаточно.

Целью настоящей работы является определение влияния концентрации метакаолина на механические свойства и структуру магнезиального камня на основе каустического доломита.

Объектом исследования является магнезиальный камень на основе каустического доломита с различной концентрацией метакаолина.

Задачами исследования являются: определение влияния концентрации метакаолина на прочностные характеристики и плотность магнезиального камня; анализ изменений фазового состава и микроструктуры при введении добавки; установление оптимальной концентрации метакаолина, обеспечивающей формирование стабильной матрицы магнезиального камня.

## 2. Материалы и методы

В качестве исходных сырьевых материалов для получения магнезиального камня использовали: каустический доломит, хлорид магния (бишофит) в виде водного раствора плотностью 1080–1250 кг/м<sup>3</sup>. Каустический доломит получали в результате термической

обработки доломитизированного известняка Матюшинского месторождения в муфельной печи ПМ-2 в течение 45 мин при температуре 800 °С.

В качестве минеральной добавки вводили метакраолин производства «Пласт-Рифей» в дозировке 0-20 % от массы каустического доломита с массовой долей оксида кремния  $\text{SiO}_2$  – 51,4 %, оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 42 %. В таблице 1 представлен химический состав метакраолина.

Таблица 1

Химический состав метакраолина

Массовая доля в %							
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	Ппп.
42-43	53-54	0,4-0,8	0,3-0,5	0,8-1,1	0,05	0,15	до 1,5

Образцы готовили при следующей последовательности. На первом этапе готовили водный раствор хлорида магния с соотношением  $\text{MgCl}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:0,375$ . В отдельной емкости перемешивали сухие компоненты – каустический доломит и метакраолин в заданной концентрации. Полученную сухую смесь затем затворяли подготовленным водным раствором, до состояния магниезального теста нормальной густоты. Полученный раствор заливали в опалубку с размером ячеек 20 x 20 x 20 мм, по 6 образцов для каждой серии. Испытания на прочность производили на механическом прессе ПРГ-1-100 (100кН/10т).

Измерение структурных параметров, качественного и количественного фазового состава магниезального вяжущего и магниезального камня производили на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab при следующем режиме съемки: максимальная мощность генератора рентгеновского излучения 3 кВт; напряжение 20-60 кВ; размер фокуса рентгеновского пучка 0,4×12 мм, диапазон углов сканирования: от –3 до 162°.

Электронно-микроскопический анализ проводили на автоэмиссионном высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе Merlin (CarlZeiss) (Германия). Микроскоп оснащен спектрометром энергетической дисперсии AZtecX-Max (Oxfordinstruments Великобритания). Съемка морфологии поверхности проводилась при ускоряющем напряжении первичных электронов 5 кВ и зондовом токе 300 пА для минимального воздействия на объект исследования. Элементный анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 10 мм, что позволяет избежать минимальных погрешностей для микронзондового анализа. Глубина зондирования составляет порядка 1 микрона. Зафиксированные на держатель образцы помещались в камеру вакуумной установки QuorumQ 150TES (Великобритания). Нанесение проводящего слоя проводилось методом катодного распыления сплавом Au/Pd в соотношении 80/20. Толщина нанесенного слоя составляет 15 нм.

### 3. Результаты и обсуждение

Введение метакраолина в состав магниезальных вяжущих систем оказывает существенное влияние на их физико-химические и структурные характеристики. Метакраолин, являясь активным пуццолановым компонентом, способен участвовать во вторичных реакциях гидратации, изменяя микроструктуру и фазовый состав матрицы, что, в зависимости от дозировки, может, как улучшать, так и ухудшать эксплуатационные свойства материала.

На рис. 1 представлена зависимость прочности на сжатие и плотности композиционного материала от концентрации метакраолина. Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение содержания метакраолина сопровождается снижением как прочности на сжатие, так и плотности образцов.

Согласно полученным результатам, при увеличении концентрации метакраолина от 0 до 20 % прочность на сжатие уменьшается с 34,3 до 30,5 МПа, а плотность – с 1950 до примерно 1830 кг/м<sup>3</sup>. Аппроксимация экспериментальных данных выполнена с использованием квадратичных уравнений. Высокие значения коэффициентов детерминации ( $R^2 > 0,95$ ) подтверждают адекватность предложенных моделей и достоверность экспериментальных зависимостей.

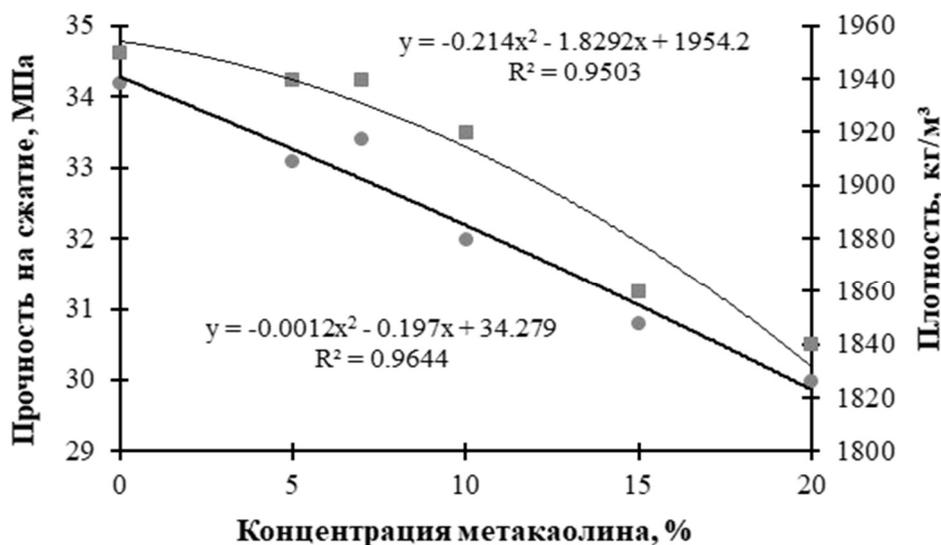


Рис. 1. Зависимость прочности на сжатие и плотности образцов магнезиального камня от концентрации метакАОлина в возрасте 28 сут.:

●—прочность на сжатие; ■—плотность (иллюстрация авторов)

Fig. 1. Dependence of the compressive strength and density of magnesia stone samples on the metakaolin concentration at the age of 28 days:

●—compressive strength; ■—density (illustration by the authors)

Снижение прочности и плотности при увеличении содержания метакАОлина связано с формированием более пористой структуры и уменьшением степени уплотнения цементного камня. При этом в диапазоне концентраций 7–10 % прочность на сжатие снижается с 33,3 до 32 МПа (на 3–6,4 % по сравнению с контрольным составом), что указывает на возможность использования такой дозировки без значительного ухудшения эксплуатационных свойств материала. Для более глубокого понимания механизмов этих изменений необходим анализ фазового состава и кристаллической структуры материалов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) магнезиального камня показал, что образец является многофазным минералогическим комплексом, включающим карбонатные, силикатные и гидроксидные соединения магния. Дифрактограмма образцов контрольного состава (рис. 2) и с содержанием метакАОлина в количестве 10 % (рис. 3) позволила идентифицировать следующие фазы: периклаз ( $MgO$ ), гидроксихлорид магния, кварц ( $SiO_2$ ), кальцит ( $CaCO_3$ ) и доломит ( $CaMg(CO_3)_2$ ).

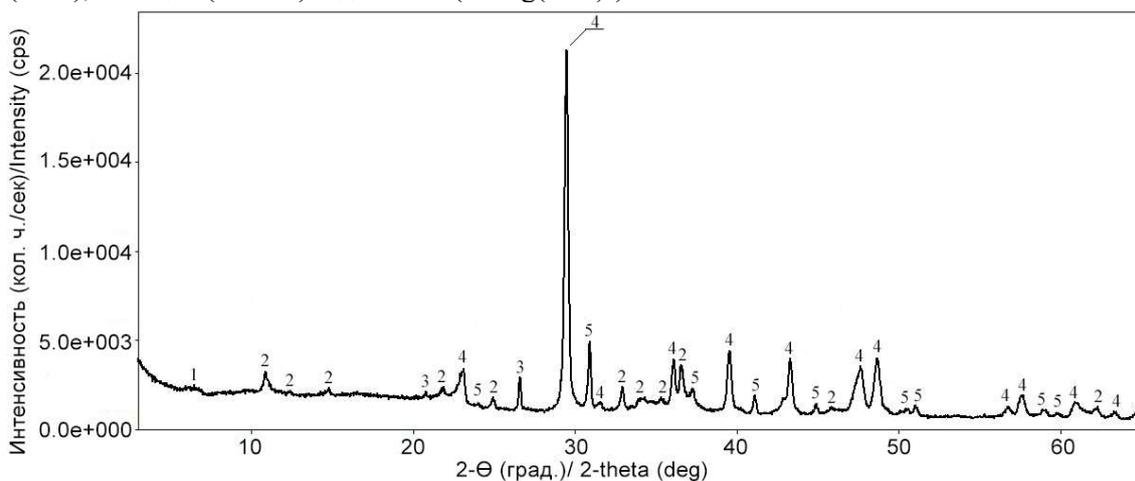


Рис. 2. Дифрактограмма образца контрольного состава на основе каустического доломита: 1 – периклаз; 2 – гидроксихлорид магния; 3 – кварц; 4 – кальцит; 5 – доломит (иллюстрация авторов)

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the sample based on caustic dolomite without any additive composition: 1 – periclase; 2 – magnesium hydroxylchloride; 3 – quartz; 4 – calcite; 5 – dolomite (illustration by the authors)

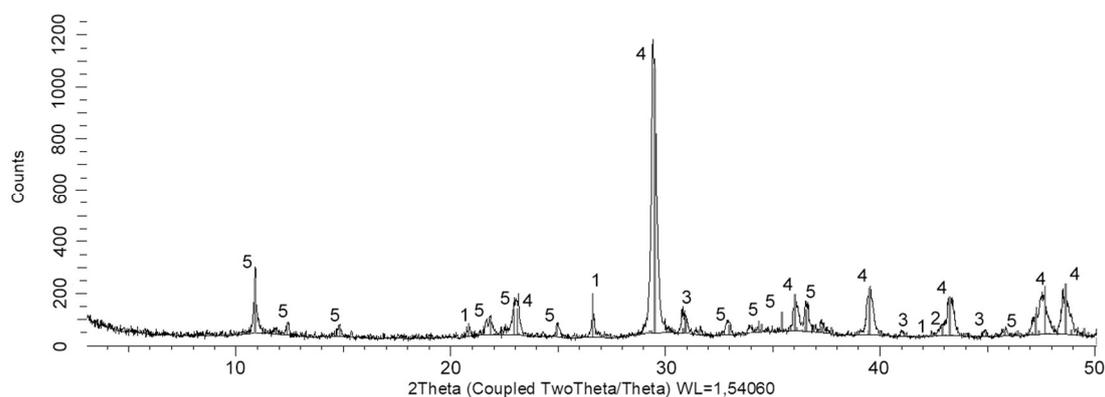


Рис.3. Дифрактограмма образца на основе каустического доломита с добавкой метакАОлина 10 %:  
1 – кварц; 2 – периклаз; 3 – доломит; 4 – кальцит; 5 – гидроксихлорид магния  
(иллюстрация авторов)

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the sample based on caustic dolomite with 10 % metakaolin additive  
1 – quartz; 2 – periclase; 3 – dolomite; 4 – calcite; 5 – magnesium hydroxychloride  
(illustration by the authors)

Согласно результатам РФА (рис.2 – 3), фазовый состав магниезильного камня представлен следующими компонентами:

- триоксигидрохлорид магния характеризуется d-расстояниями 7,182; 5,970; 4,063; 3,571; 2,717; 2,62; 2,61; 2,579; 2,538; 2,458; 1,982; 1,489 Å, что соответствует литературным данным для гидроксихлоридов магния. Эта фаза является основной гидроксидной составляющей камня;
- Кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) обнаружен по рефлексиям с d-расстояниями 3,846; 3,028; 2,832; 2,488; 2,278; 2,240; 2,1; 2,08; 1,46 Å, что подтверждает присутствие карбонатной фазы кальция в минерале;
- доломит ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) идентифицирован по пикам с  $d = 3,7; 2,88; 2,194; 1,804; 1,79; 1,566$  Å, указывая на наличие смешанного карбоната кальция и магния;
- кварц ( $\text{SiO}_2$ ) обнаружен по характерным рефлексиям 4,26 и 3,35 Å, что свидетельствует о присутствии минорной силикатной примеси;
- периклаз ( $\text{MgO}$ ) отмечен по пику  $d = 8,758$  Å, вероятно, в виде мелких включений.

Результаты количественного анализа фазового состава магниезильных камней представлены в таблице 2. В исходном образце основным продуктом является кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) – 65 %, на долю гидроксихлорида магния ( $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) приходится 22 %, содержание доломита ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) составляет 10 %, кварца ( $\text{SiO}_3$ ) – 3 %, а содержание периклаза ( $\text{MgO}$ ) менее 1 %.

Таблица 2

Количественный фазовый анализ образцов

Минерал		Содержание минерала, масс. %	
Название	Химическая формула	Магнезиальный камень без добавок	Магнезиальный камень с 10 % метакАОлином
Периклаз	$\text{MgO}$	<1	2
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	10	4
Кварц	$\text{SiO}_2$	3	6
Гидроксихлорид магния (ГОХ)	$\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} (\text{H}_2\text{O})_4$	22	35
Кальцит	$\text{CaCO}_3$	65	53
Итого:		100 %	100 %

Введение 10 % метакАОлина приводит к изменению относительного содержания фаз. Доля кальцита снижается до 53 %, а доломита – до 4 %, что связано преимущественно с уменьшением относительного содержания исходных минералов из-за

введения метакаолина. Одновременно наблюдается рост гидрооксихлорида магния с 22 % до 35 % и увеличение содержания кварца с 3 % до 6 %, что отражает как состав добавки, так и возможное взаимодействие с исходной матрицей.

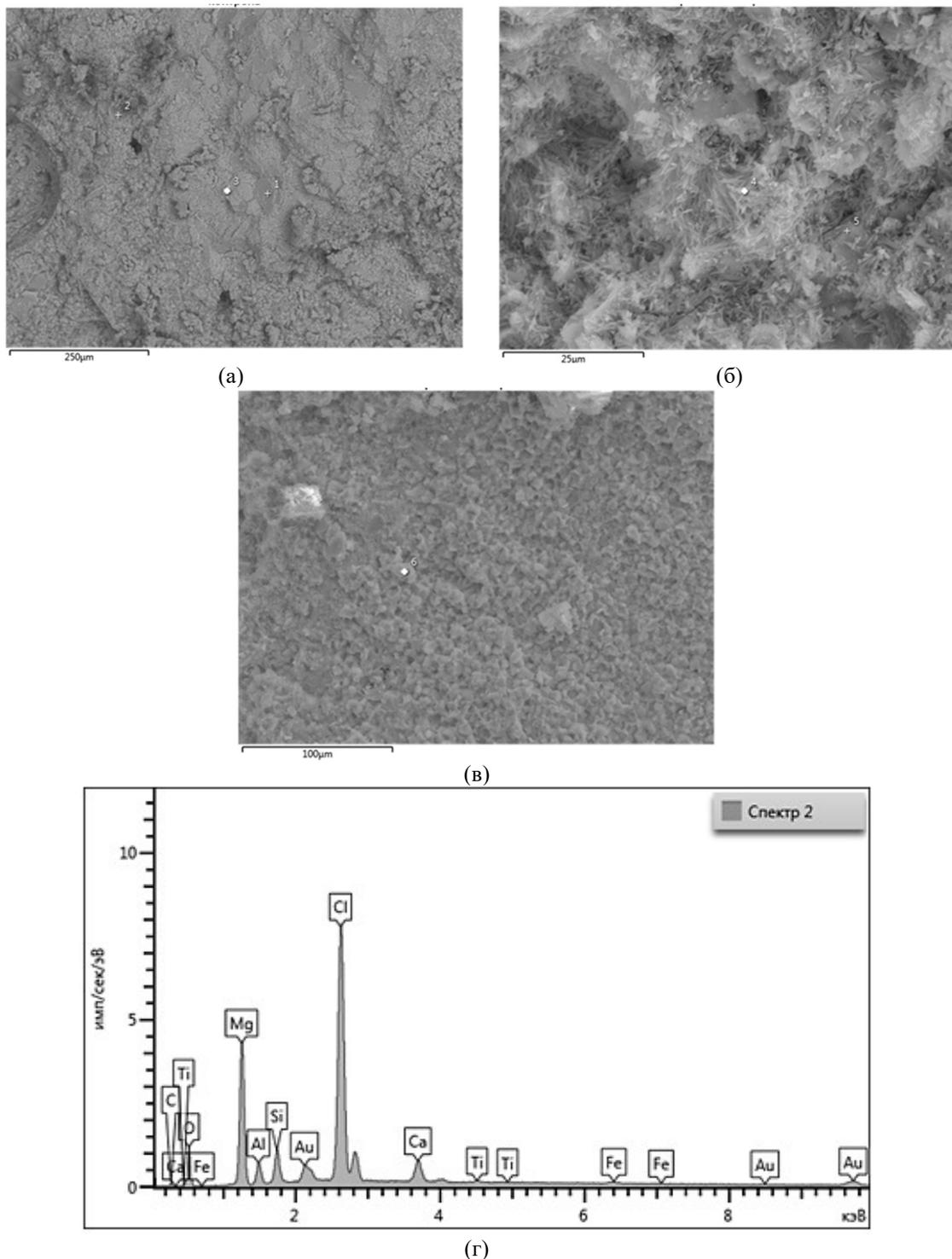


Рис. 4. Электронные микрофотографии образцов магнезиального камня: а) – увеличение 200X , общая структура камня; б) – увеличение 2000X, наблюдаются игольчатые образования ГОХ; в) – увеличение 500X, структура кальцита; г) – элементного состава для 2 точки (иллюстрация авторов)

Fig. 4. Electron micrographs of magnesia stone samples: (a) – magnification 200X, showing the overall rock structure; (b) – magnification 2000X, revealing needle-like hydroxyl chloride formations; (c) – magnification 500X, depicting the calcite structure; (d) – elemental composition at point 2 (illustration by the authors)

Фазовый состав и структуру магнезиального камня определяли с помощью электронно-микроскопического анализа на автоэмиссионном высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss) (Германия). Результаты электронно-микроскопического анализа элементного состава магнезиального камня приведены в табл. 3, а электронные микрофотографии на рис. 4.

Анализ элементного состава по отдельным спектрам показал различия в распределении кальция, магния, кремния и хлора, что свидетельствует о формировании нескольких типов фаз.

Так, спектры 1, 5 и 6 характеризуются высоким содержанием кальция и кислорода при относительно низком содержании магния и кремния. Это указывает на формирование участков с преимущественно состоящих из  $\text{CaCO}_3$ : неразложившиеся частицы исходного доломита и продукты его разложения.

Спектры 3 и 4 содержат значительные количества магния и кремния при минимальном содержании хлора. Подобное соотношение элементов соответствует гидросиликатам магния (M–S–H), формирующимся в процессе гидратации  $\text{MgO}$  в присутствии кремнеземсодержащих добавок. Наличие алюминия подтверждает участие метаксаолина в реакциях и образование алюмосиликатов магния.

В спектре 2 зафиксированы одновременно магний, кислород, кальций и хлор. Такая комбинация элементов указывает на формирование оксихлоридов магния ( $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  системы) с примесью силикатных фаз. Повышенные значения углерода, отмеченные в спектрах на точках 1 и 3, связаны с присутствием карбонатных включений.

Таблица 3

Результаты электронно-микроскопического анализа элементного состава магнезиального камня

Элемент	Вес. % Атом. %									
	№ спектра	C	O	Fe	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Ti
1		11,49	40,10	–	3,16	0,18	0,3	2,55	42,22	–
		20,19	52,93	–	2,75	0,14	0,22	1,52	22,44	–
2		8,85	28,06	0,79	15,75	2,57	3,51	35,77	4,31	0,39
		16,39	38,99	0,31	14,41	2,12	2,78	22,43	2,39	0,18
3		18,28	37,82	–	14,68	1,09	1,10	12,07	14,96	–
		28,81	44,75	–	11,43	0,76	0,74	6,44	7,07	–
4		8,41	56,71	–	19,98	1,36	1,05	10,49	2,0	–
		12,72	64,44	–	14,94	0,93	0,68	5,38	0,91	–
5		3,85	36,67	1,28	15,04	0,86	1,56	10,7	30,04	–
		7,34	52,43	0,52	13,66	0,73	1,27	6,91	17,14	–
6		10,85	40,39	–	6,78	0,2	0,16	5,63	35,99	–
		18,91	52,84	–	5,84	0,16	0,12	3,33	18,8	–

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о взаимодействии метаксаолина с продуктами гидратации магнезиального вяжущего и образованием следующих соединений: оксихлоридов магния, гидросиликатов магния, алюмосиликатов магния.

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с современными представлениями о влиянии минеральных пуццолановых добавок, в частности метаксаолина, на процессы структурообразования в магнезиальных вяжущих системах. Обзорная работа [18] подчёркивает, что эффективность минеральных добавок в магнезиальных вяжущих системах зависит от введенной концентрации добавок, состава и соотношения компонентов магнезиального цемента  $\text{MgO} : \text{MgCl}_2 : \text{H}_2\text{O}$  и условий твердения. Превышение оптимального содержания активных минеральных добавок может привести к снижению прочности вследствие неуплотнённой структуры и нарушения упорядоченного роста оксихлоридных кристаллов. Данный вывод полностью согласуется с результатами настоящего исследования, где увеличение концентрации

метакаолина выше 10 % приводит к снижению плотности и прочности образцов вследствие формирования более пористой структуры и уменьшения степени уплотнения цементного камня.

Исследование [19], посвященное влиянию метакаолина на магнезиальный оксихлоридный цемент, показывает, что добавка метакаолина ускоряет гидратацию и способствует формированию более стабильной оксихлоридной структуры, прежде всего увеличению доли 5 фазного гидрооксихлорида магния. Однако было отмечено, что, несмотря на то что метакаолин не изменяет качественный фазовый состав системы, наблюдается удлинение кристаллов 5 фазы, уплотнение микроструктуры и уменьшение среднего диаметра пор [20].

Аналогичный механизм действия добавок на магнезиально-оксисульфатные цементные композиции был представлен в работе [21]: введение метакаолина или золы-уноса приводит к укрупнению и вытягиванию кристаллитов, заполнению пор и уменьшению общей пористости, что выражается в увеличении плотности и прочности. При этом фазовый состав практически не изменяется, а основным механизмом воздействия является физико-структурная модификация: нуклеирующая роль тонкодисперсного метакаолина и его способность участвовать во вторичных гидратационных реакциях с образованием аморфных магний-силикатных гелей. Эти выводы согласуются с полученными в настоящей работе результатами: присутствие участков, обогащенных Mg-Si-Al свидетельствует о частичном формировании гидросиликатов и алюмосиликатов магния, хотя их кристаллическая природа не фиксируется методами РФА.

#### 4. Заключение

В настоящей работе исследовано влияние метакаолина на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства магнезиального камня, изготовленного на основе каустического доломита. Установлено, что введение метакаолина изменяет фазовый состав материала: увеличивается доля гидрооксихлорида магния (в 1,5 раза) и кварца (в 2 раза), снижается содержание кальцита (на 18 %) и доломита (на 60 %). Эти изменения свидетельствуют о взаимодействии добавки с продуктами гидратации магнезиального вяжущего и формировании дополнительных гидросиликатных и алюмосиликатных соединений, участвующих в структуре магнезиального камня.

Экспериментальные данные показали, что при концентрации метакаолина 7–10 % снижение прочности на сжатие минимально (не более 6,4 % относительно бездобавочного состава), что позволяет использовать метакаолин в указанных дозировках без значительного ухудшения механических характеристик материала, одновременно влияя на микроструктуру и фазовый состав магнезиального камня. Результаты рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа подтверждают формирование стабильной матрицы, что является важным для обеспечения долговечности и прочности изделий.

Таким образом, введение метакаолина в магнезиальное вяжущее представляет собой эффективный способ регулирования свойств магнезиального камня. Полученные данные позволяют рекомендовать оптимальное содержание метакаолина для практического применения, обеспечивающее баланс между прочностью и структурной стабильностью материала. Дальнейшие исследования могут быть направлены на изучение влияния метакаолина на долговечность, эксплуатационные характеристики и устойчивость к внешним агрессивным воздействиям.

#### Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 24-29-00524, <https://rscf.ru/project/24-29-00524/>

#### Список литературы / References

1. Ступень Н. С., Каклюгин, А. В., Касторных, Л. И., Коваленко, В. В. Повышение воздухостойкости прессованных композитов на основе магнезиального вяжущего // Вестник МГСУ. 2021. Т. 16. Вып. 2. С. 176-185. DOI: 10.22227/1997-0935.2021.2.176-185 EDN: TSVVQH [Stupen N. S.,

- Kaklyugin A. V., Kastornykh L. I., Kovalenko V. V. Improving the airproof performance of pressed composites based on magnesium binder. *Bulletin of MGSU*. 2021. Vol. 16. Iss. 2. P. 176-185. DOI: 10.22227/1997-0935.2021.2.176-185.]
2. Ahmad F., Rawat S., Zhang Y. Magnesium oxychloride cement: development, opportunities and challenges // *Applied Sciences*. 2024. V. 14. No. 7. P. 3074. DOI: 10.3390/app14073074 EDN: VPEMWI.
  3. Dhakal M., Scott A.N., Shah V., Dhakal R.P., Clucas D. Development of a MgO–metakaolin binder system // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 284. 122736. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122736. EDN: YXEEXD.
  4. Long S., Li Y., Wang N., Lin H., Wang Z. Optimization of magnesium phosphate cement prepared by natural brucite using ultrafine metakaolin // *Journal of Building Engineering*. 2024. Vol. 98. 111459. DOI: 10.1016/j.job.2024.111459.
  5. Shah V., Scott A. Hydration and microstructural characteristics of MgO in the presence of metakaolin and silica fume // *Cement and Concrete Composites* 2021. Vol. 121. 104068. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104068.
  6. Zhang, M.; Malhotra, V. Characteristics of a thermally activated alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete. *Cem. Concr. Res.* 1995, 25, 1713–1725. EDN: AOJIUX.
  7. Тюкавкина В. В., Касиков А. Г., Гуревич Б. И., Семушин В. В. Продукты гидратации магнезиального цемента, модифицированного добавкой аморфного кремнезема // *Техника и технология силикатов*. 2015. Т. 22, № 1. С. 6–12. EDN: TMIGCH. [Tyukavkina V. V., Kasikov A. G., Gurevich B. I., Semushin V. V. Hydration products of magnesia cement modified with amorphous silica additive // *Technique and technology of silicates*. 2015. Vol. 22, No. 1. P. 6–12. EDN: TMIGCH.]
  8. Gong W., Wang N., Zhang N. Effect of fly ash and metakaolin on the macroscopic and microscopic characterizations of magnesium oxychloride cement // *Constr. Build. Mater.* 2020. Vol. 267. 120957. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120957.
  9. Устинова Ю. В., Насонова А. Е., Никифорова Т. П. Исследование взаимодействия каустического магнезита с добавкой микрокремнезема // *Вестник МГСУ*. 2012. № 3. С. 100–104. EDN: PDDNAF. [Ustinova Yu. V., Nasonova A. E., Nikiforova T. P. Study of the interaction of caustic magnesite with microsilica additive // *News of MGSU*. 2012. No. 3. P. 100–104. EDN: PDDNAF.]
  10. Ступень Н. С., Каклюгин А. В., Касторных Л. И., Коваленко В. В. Оценка влияния добавки микрокремнезема на длительную водостойкость магнезиальных композитов // *Известия вузов. Строительство*. 2024. № 2. С. 47–57. DOI: 10.32683/0536-1052-2024-781-1-47-57 EDN: UJKCOW [Stupen N. S., Kaklyugin A. V., Kastornykh L. I., Kovalenko V. V. Assessment of the effect of microsilica additive on long-term water resistance of magnesia composites. *News of universities. Construction*. 2024. No. 2. P. 47–57. DOI: 10.32683/0536-1052-2024-781-1-47-57 EDN: UJKCOW.]
  11. Metwally G.A.M., Elemam W.E., Mahdy M., Ghannam M. A. Comprehensive review of metakaolin-based ultra-high-performance geopolymer concrete enhanced with waste material additives // *Journal of Building Engineering* 2025. Vol. 103. 112019. DOI: 10.1016/j.job.2025.112019.
  12. Chen X., Chen H., Chen Q., Lawi A.S., Chen J. Effect of partial substitution of cement with dolomite powder on glass-fiber-reinforced mortar // *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 344. 128201. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128201. EDN: HBOVEJ.
  13. Zheng Y., Zhou Y., Xing J., Li W., Huang X. Progresses of green magnesium phosphate cement: Production, energy consumption, substitution and recycling of magnesia // *Journal of Building Engineering*. Eng. 2025. Vol. 99. 111563. DOI: 10.1016/j.job.2024.111563.
  14. Bravo M., Silva B.A. Reactive magnesia // *The Path to Green Concrete*. – Woodhead Publishing. 2024. P. 3–49. DOI: 10.1016/B978-0-443-19165-7.00007-1.

15. Jiang L. и др. The effects of metakaolin on the properties of magnesium sulphoaluminate cement // Materials. 2024. Vol. 17, No. 18. P. 4567. DOI: 10.3390/ma17184567. EDN: JNRNIK.
16. Макарова А. В., Мирюк О. А. Магнезиальные бетоны с различным заполнителем // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов. 2021. С. 106-111. EDN: PDGQHD. [Makarova A. V., Miryuk O. A., Magnesia concretes with various aggregates. Theory and practice of construction materials efficiency improvement. 2021. P. 106-111. EDN: PDGQHD.]
17. Aiken T., Kwasny J., Russell M., McPolin D., Bagnall L. Effect of partial MgO replacement on the properties of magnesium oxychloride cement // Cement and concrete composites. 2022. 104791. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104791.
18. Rashad, A.M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview // Construction Building Materials. 2013. Vol. 41. P. 303–318. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001 EDN: RHRWQP.
19. Gong W., Wang N., Zhang N. Effect of metakaolin on water resistance of magnesium oxychloride cement // ACI Materials Journal. 2022. Vol. 119. Iss. 1. P. 47-57. DOI: 10.14359/51734254
20. Liu T., Li Ch., Li L., Fan W., Dong Yu., Liang H., Yang H. Effect of fly ash and metakaolin on properties and microstructure of magnesium oxysulfate cement // Materials. 2022. Vol. 15. Iss. 4. P. 1334. DOI: 10.3390/ma15041334. EDN: ZWZEAO
21. Yuan Z. Y. Modification research on the water-resistance of magnesium oxychloride cement // Applied Mechanics and Materials. 2013. Vol. 423. P. 1027-1030. DOI: /10.4028/www.scientific.net/AMM.423-426.1027.

#### Информация об авторах

**Бикаева Юлия Вячеславовна** ассистент, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: uliyaevstigneeva@mail.ru, ORCID: 0000-0003-2382-1023

**Ибрагимов Руслан Абдирашитович**, кандидат технических наук, доцент, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: rusmag007@yandex.com, ORCID: 0000-0001-8879-1190

#### Information about the authors

**Yuliya V. Bikaeva**, assistant student, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: uliyaevstigneeva@mail.ru, ORCID: 0000-0003-2382-1023

**Ruslan A. Ibragimov**, candidate of technical sciences, associate professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

Email: rusmag007@yandex.com, ORCID: 0000-0001-8879-1190

*Дата поступления: 18.10.2025*

*Дата принятия: 26.12.2025*