

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ОБЪЕМНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ, СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Г.Ф. Аверина, Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар  
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Исследуется процесс изменения объемных деформаций магнезиального вяжущего при твердении в зависимости от его состава и структурных особенностей, которые обусловлены параметрами обжига исходного сырья. Исследование проводили с целью выявления возможности расширения сырьевой базы для производства магнезиальных вяжущих и строительных материалов за счет использования отходов горно-обогатительных комбинатов. Исследованию, включающему анализ минералогического и фазового составов с помощью рентгенофазового и дериватографического анализа, подвергались магнезиальные вяжущие вещества, полученные на основе магнезита со значительным содержанием загрязняющих примесей из отвалов горнодобывающего комбината. Обжиг исходных горных пород проводили при различных температурных режимах с целью получения вяжущих различной активности. Установлено типичное содержание гидратных фаз в затвердевшем магнезиальном камне, полученном на вяжущих разной степени активности. Выявлены особенности возникновения объемных деформаций в магнезиальном камне в зависимости от его фазового состава. Описано влияние кристаллов повышенной и пониженной активности, а также кристаллов оксида кальция на равномерность изменения объема и целостность магнезиального камня.

*Ключевые слова:* объемные деформации, оксид магния, магнезиальный камень, фазовый состав, активность вяжущего.

### Введение

Магнезиальные вяжущие вещества – воздушные вяжущие, состоящие в основном из мелкодисперсного порошка оксида магния, затворяемого водными растворами солей. На сегодняшний день все порошки оксида магния для магнезиальных вяжущих получают путем термической обработки высокомагнезиального сырья, такого как магнезиты, бруситы и доломиты.

Особенность магнезиальных вяжущих заключается в том, что в качестве затворителя используются растворы хлористого или серноокислого магния. При затворении оксида магния растворами солей прочность на сжатие затвердевшего магнезиального камня может достигать 30–70 МПа. Наиболее распространены магнезиальные цементы, затворенные хлоридом магния, так как они имеют наибольшую прочность.

Процесс твердения магнезиальных вяжущих сопровождается объемными деформациями. Неравномерное изменение объема магнезиального камня при твердении и, как следствие, появление в нем трещин является одним из существенных недостатков магнезиальных вяжущих, сдерживающих их широкое применение в строительстве.

Причины, вызывающие появление трещин при твердении магнезиального камня, до сих пор в должной мере не изучены. Наиболее вероятно, что связаны они в основном с фазовым составом исходного вяжущего, особенностями гидратации и видом формирующих камень гидратов.

Работами многих исследователей установлен-

но, что при твердении магнезиального вяжущего, затворенного водным раствором хлорида магния, формируется камень, состоящий из смеси  $Mg(OH)_2$  и оксигидрохлоридов магния типа  $xMgO \cdot MgCl_2 \cdot yH_2O$ , где по данным разных авторов  $x$  изменяется от 1 до 10, а  $y$  – от 5 до 21 [1–4]. Последними исследованиями было доказано, что магнезиальный камень нормального твердения формируется в основном гидроксидом, пентаоксигидрохлоридом и триоксигидрохлоридом магния, при этом его свойства зависят от количественного содержания названных фаз в камне [5–7].

Пентаоксигидрохлорид существует как в стабильной, так и в метастабильной форме. Метастабильная фаза  $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$  образуется и кристаллизуется в начале процесса твердения. В более поздний период дополнительно формируется  $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$  [6]. Пентаоксигидрохлорид отводят область стабильного существования при средних концентрациях  $MgCl_2$  (около 20 % от вяжущего или при использовании плотности раствора 1,20 г/см<sup>3</sup> и более). В качестве равновесных продуктов твердения магнезиального вяжущего в такой среде могут быть смеси  $Mg(OH)_2$  и  $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$  или, с повышением концентрации затворителя,  $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot 13H_2O$  и  $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ . При очень низких концентрациях  $MgCl_2$  в системе образуется в основном  $Mg(OH)_2$ . Затворение магнезиального вяжущего высококонцентрированными растворами хлорида магния также способствует формированию структуры магнезиального камня пента- и триоксигид-

рохлоридами, при этом повышение концентрации затворителя способствует увеличению стабильной пентаоксигидрохлоридной фазы, а гидроксид магния в таких системах образуется в небольших количествах или вообще отсутствует [8–11].

Позднее было установлено молярное отношение  $6 > \text{MgO}/\text{MgCl}_2 > 4$  в исследуемой системе с избытком  $\text{MgCl}_2$ , при котором преобладает устойчивая фаза пентаоксигидрохлорида магния [12–14].

Однако ни в одном из рассмотренных выше исследований нет сведений о том, как будет влиять фазовый состав магнезиального камня на его склонность к растрескиванию при твердении и эксплуатации.

Вторая причина неравномерности изменения объема магнезиального камня может заключаться в том, что оксид магния разной степени закристаллизованности значительно различается по активности и свойствам. Следовательно, гидратация и формирование структуры на разных вяжущих будут иметь различный характер.

Ранее при изучении особенностей обжига высокомагнезиального сырья было установлено, что магнезиальное вяжущее для применения в строительстве должно быть средней активности и иметь размер кристаллитов  $\text{MgO}$  38...43 нм. Такое вяжущее схватывается постепенно, что закономерно приводит к объемным усадкам магнезиального камня за счет испарения воды затворения в начальные сроки твердения. С формированием кристаллического каркаса усадочные деформации замедляются и постепенно переходят в деформации расширения вследствие медленного роста кристаллитов оксигидрохлоридов магния.

При недостаточном времени обжига и/или температуре обжига сырья оксид магния кристаллизуется до размеров менее 38 нм. Такие кристаллы оксида магния имеют высокую активность и носят название «недожог». Высокая активность вяжущего характеризуется быстрым взаимодействием их с хлоридами, а следовательно, быстрым схватыванием и твердением за счет высокой скорости роста кристаллитов оксигидрохлоридов магния, создающих высоконапряженную расширяющуюся блочную структуру, склонную к растрескиванию. Вяжущее, полученное при чрезмерно высоких температурах и/или длительном времени обжига имеет в своем составе кристаллитов оксида магния, увеличенные до размеров превышающих 50 нм («пережог»). Даже небольшое количество таких кристаллов в порошке вяжущего вызывает появление внутренних напряжений расширения в магнезиальном камне, вследствие их гидратации с увеличением объема в 2,5 раза в более поздние сроки твердения.

Кроме того, обжиг неоднородного по фракционному составу кускового магнезиального сырья может привести к нестабильности состава вяжущего на его основе из-за одновременного образо-

вания в порошке вяжущего кристаллов недожога и пережога [15].

Третья причина появления объемных деформаций в магнезиальном камне актуальна, если сырьем для получения вяжущего служат отходы производства огнеупорной или горнодобывающей промышленности в виде низкосортного магнезита с высоким содержанием примесных минералов доломита и карбоната кальция. Для магнезиального вяжущего примесь оксида кальция, образующаяся при разложении доломита и кальцита, считается вредной и должна быть ограничена 5 % по ГОСТ 1216-87. Отрицательное действие оксида кальция на качество магнезиального вяжущего подтверждается многими, в том числе зарубежными исследователями [16–20]. По характеру возникающих деформаций воздействие гидратации оксида кальция схоже с воздействием гидратации зерен пережога и вызывает неконтролируемые расширения в структуре магнезиального камня.

Чтобы избежать появления неконтролируемых деформаций, вызванных наличием кристаллитов  $\text{MgO}$  низкой и высокой активности, а также примеси оксида кальция, целесообразно модифицировать процесс получения вяжущего согласно разработанным рекомендациям. Данные рекомендации подразумевают использование технологических приемов, включающих физико-химическую обработку сырья в виде предварительного помола с последующей грануляцией (в присутствии добавок-интенсификаторов при необходимости) [21].

Таким образом, предположим, что, изменяя условия обжига магнезиальных горных пород, можно добиться прогнозируемых (регулируемых) объемных деформаций магнезиального камня.

Целью данного исследования является выявление взаимосвязи между фазовым составом магнезиального камня и характером деформаций, возникающих в процессе его твердения.

Задачи исследования:

1. Изучение процессов деформаций магнезиальных камней на основе вяжущих, полученных обжигом при различных температурах.
2. Исследование минералогического и фазового состава образцов затворенного и затвердевшего вяжущего на момент окончания их деформационных изменений.
3. Исследование равномерности объемных деформаций полученных магнезиальных камней с целью выявления влияния на них кристаллов недожога, пережога и оксида кальция.
4. Выявление причин, вызывающих деформационные изменения полученного магнезиального материала.

#### Материалы и методы исследования

В качестве сырья для получения вяжущих был принят магнезит Саткинского месторождения нерегулируемого фракционного состава третьего сорта. Химико-минералогический состав (%):  $\text{SiO}_2$  – 0,2;

$\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,25$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,43$ ;  $\text{CaCO}_3 - 20,66$ ;  $\text{MgCO}_3 - 15,73$ ;  $\text{Mn}_3\text{O}_4 - 0,01$ ;  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 - 60\%$ .

В качестве затворителя использовали технический хлористый магний (бишофит  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Так как сырьем был выбран отход производства огнеупорной промышленности в виде низкосортного магнезита с высоким содержанием примесных минералов, а также ненормированным фракционным составом, для получения вяжущего был использован комбинированный метод обжига. На основании данных о влиянии ряда солей на различные высокомагнезиальные горные породы в качестве добавки-интенсификатора был выбран хлорид калия [22]. В присутствии данной добавки для получения вяжущего требуется температура обжига порядка  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , что позволяет избежать разложения карбоната кальция и кальциевой составляющей доломита, которое происходит при температурах порядка  $700\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для выявления зависимости природы деформаций магнезиального камня от температурного интервала получения магнезиального вяжущего было получено три вида вяжущих, обожженных при температурах  $550$ ,  $600$  и  $650\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Добавку вводили в виде 4%-ного водного раствора в процессе мокрой грануляции. Кроме того, исследованию подвергали бездобавочные магнезиальные вяжущие, полученные обжигом при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  также в течение 1 часа. В данных условиях обжиг проводили на магнезиальных породах в кусках и тонкомолотой породе, подвергшейся мокрой грануляции.

Сырьевые материалы, образцы вяжущего и затвердевшего магнезиального камня исследовали с применением дериватографии, рентгенофазового анализа и других стандартных методов. Термический анализ минералов проводили на дериватографе системы Luxx STA 409 немецкой фирмы Netsch.

Для определения физико-механических свойств вяжущих использовали методики, приведенные ниже.

Нормальную плотность и сроки схватывания вяжущего определяли по методике ГОСТ 1216-87 «Порошки магнезиальные каустические» с помощью прибора Вика. Сроки схватывания вяжущего определяли с помощью прибора Вика при использовании иглы.

Исследование линейных деформаций проводили на приборах для измерения усадки Schwindmessgerät Typ B по ГОСТ 24544-81, DIN 52450. Для формования образцов использовали навески массой  $100\text{ г}$  и одинаковое количество затворителя, обеспечивающее нормальную плотность для наименее активного из представленных вяжущих. Формовку образцов проводили в несъемных опалубках. За начало измерения деформаций принимали время от момента затворения вяжущего.

Равномерность изменения объема твердеющего вяжущего определяли по методике ТУ 5744-001-60779432-2009 на образцах-лепешках.

### Исследовательская часть

Предварительное исследование неравномерности объемных деформаций проводили на образцах-лепешках. Образцы твердели сутки на воздухе, а затем были помещены в воду и через 24 часа осмотрены под микроскопом на предмет появления трещин. Микротрещины были обнаружены на образцах вяжущих, полученных обжигом при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  как в кусках, так и в гранулах. Кроме того данные образцы подверглись резкому разрушению в 6 сутки хранения на воздухе.

Количественное изменение объемных деформаций проводили на приборах для измерения усадки Schwindmessgerät Typ B. Данные измерений снимали каждую минуту в течение первого часа после затворения. Последующая частота измерений составила раз в полчаса. Измерения проводили в течение 28 суток. Графики измерения объемных деформаций с интервалом в полчаса представлены на рисунке. За единицу измерения деформаций принят мм/м.

На графиках видно, что объемные деформации вяжущих, полученных с применением добавок, имеют сходный характер, в то время как характер деформаций вяжущего, обожженного без добавки в кусках, не имеет закономерности. Это явление объясняется присутствием в порошке вяжущего зерен пережога ( $\text{MgO} > 50\text{ нм}$ ) и оксида кальция. Такие зерна подвергаются гидратации в поздние сроки твердения и могут вызывать хаотичные деформации расширения и иногда последующие усадки. Деформации усадки в начальные сроки твердения для всех видов вяжущих обоснованы испарением химически несвязанной воды из системы. На момент начала схватывания благодаря постепенному формированию кристаллического каркаса усадочные деформации замедляются и постепенно переходят в деформации расширения вследствие медленного роста кристаллитов оксигидрохлоридов магния.

В более поздние сроки твердения у вяжущего, полученного при температуре обжига  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдается стабильный и активный рост деформаций расширения. На графике вяжущего, полученного при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , этот процесс менее выражен и заканчивается в течение 28 суток. Для вяжущего, полученного при температуре  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , данный эффект не наблюдается, так как в камне продолжают незначительные усадки. Кроме того, на поверхностях образцов вяжущего, полученного обжигом при  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдается образование высолов. Таким образом, можно сделать вывод, что в процессе гидратации в таком магнезиальном камне образуются преимущественно кристаллиты  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , не связывающие хлорид магния. Гидроксид магния является достаточно активным соединением и со временем может подвергаться процессам карбонизации, сопровождающимся также увеличением объема, о чем может говорить резкое увеличение объема в 5 суток

на образце вяжущего, обожженного при 550 °С (рис. 1, а).

Рентгенографический анализ проводили с целью контроля фазового состава образцов затвердевших вяжущих. По данным рентгенографического анализа во всех образцах были обнаружены соединения гидроксида магния ( $d = 4,77; 2,365; 1,794 \text{ \AA}$ ), пентаоксигидрохлорида ( $d = 7,7; 4,17; 2,43; 2,39 \text{ \AA}$ ) и триоксигидрохлорида магния ( $d = 8,3; 3,88; 2,46; 4,08; 2,71 \text{ \AA}$ ), остатки карбоната магния ( $d = 2,737; 1,697; 2,101; 1,935 \text{ \AA}$ ) и доломита ( $d = 2,883; 1,785; 2,191; 1,110 \text{ \AA}$ ), а также желези-

стые остатки в виде FeOОН ( $d = 4,18; 2,45; 2,69; 1,720 \text{ \AA}$ ) и  $\alpha\text{-FeO}_2$  ( $d = 2,694; 2,513; 1,842; 2,203 \text{ \AA}$ ).

Для анализа количественного содержания ключевых фаз в образцах вяжущих был проведен также термический анализ. По данным дериватограмм была составлена сводная таблица количественного содержания фаз в пробах (см. таблицу).

На основании данных, полученных в ходе исследования, можно сделать следующие выводы. Магнезиальный камень, получаемый на основе вяжущего низкотемпературного обжига, имеет в своем составе наибольшее содержание гидроксида

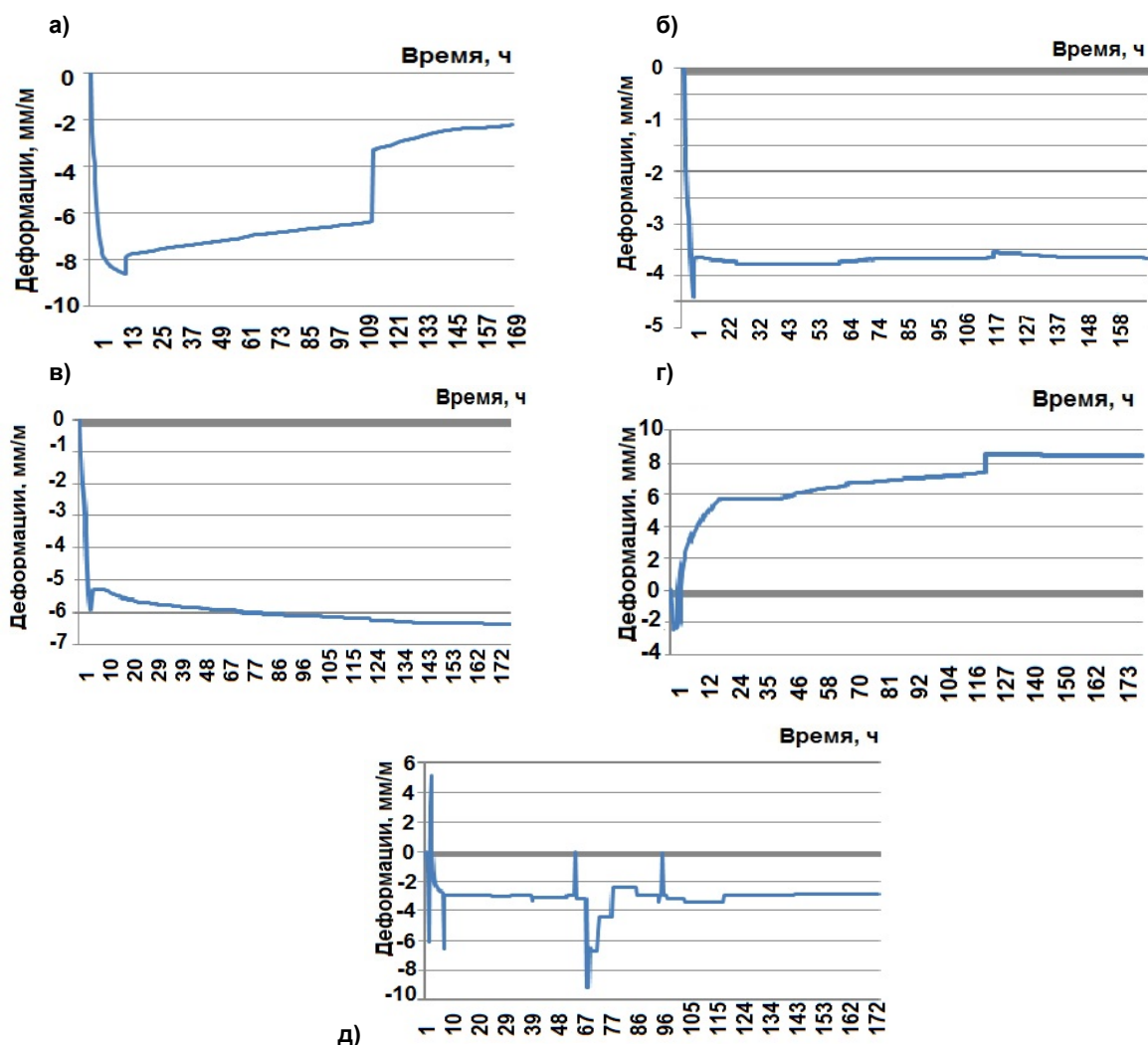


Рис. 1. Графики изменения объемных деформаций с интервалом в полчаса для вяжущего, полученного а) обжигом при 550 °С; б) обжигом при 600 °С; в) обжигом при 650 °С; г) обжигом при 800 °С в гранулах; д) обжигом при 800°С в кусках

Количественный состав фаз в образцах затвердевшего вяжущего, в % от массы пробы

T, °C	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Ca,Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	5MgO·MgCl <sub>2</sub> ·13H <sub>2</sub> O	3MgO·MgCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O
550	2	2	6,2	20	48	24
600	2	2	6	9,6	45	34
650	2	1,5	5,0	6,4	64	21
800	2	–	4,0	12	34	27

магния. С повышением температуры обжига присутствие фазы гидроксида магния в камне вяжущего снижается. Однако в камне вяжущего, полученного при температуре 800 °С, количество гидроксида магния вновь повышается. Количество карбоната кальция для всех образцов остается неизменным и приблизительно равным количеству карбоната кальция в исходном материале, так как температура его разложения выше температуры обжига данных вяжущих. Остатки неразложившегося карбоната магния присутствуют в пробах вяжущих, обожженных при 550 и 600 °С. Доломит присутствует в пробах всех образцов, но с повышением температуры обжига его количество снижается. Оксигидрохлоридные фазы являются основными минералами, образующимися при затворении магнезиального вяжущего растворами хлоридов и составляют большую часть структуры всех исследуемых проб. Соотношение  $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O} / 3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в магнезиальном камне варьируется в разных пробах от 3/1 до 1/1 и связано с изменяющимся в пробах отношением  $\text{MgO}/\text{MgCl}$ .

Дополнительные фазы, присутствующие в вяжущих различного обжига представляют собой остатки исходных минералов карбоната кальция, карбона магния и доломита. Они являются инертными и не вступают в реакцию с затворителями.

Гидроксид магния является достаточно активным соединением и со временем может подвергаться процессам карбонизации, сопровождающимся увеличением объема. В то же время оксигидрохлоридные фазы как правило незначительно изменяют объем в процессе гидратации и не приводят к значительным усадкам.

Неоднородный фазовый состав вяжущего, полученного при недостаточном обжиге, является причиной одновременного протекания процессов гидратации. В результате слабозакристаллизованные кристаллиты оксида магния в первую очередь образуют гидроксид магния. Кристаллиты оксида магния нормальной активности в более поздние сроки формируют соединения пентаоксигидрохлорида и триоксигидрохлорида. В последнюю очередь происходит гидратация низкоактивных кристаллитов оксида магния и процессы карбонизации гидроксидных составляющих. В совокупности данные явления вызывают объемные деформации в затвердевшем камне.

### Выводы

В представленных результатах исследования установлена взаимосвязь между фазовым составом магнезиального камня и характером деформаций, возникающих в процессе его твердения:

– В начальные сроки твердения усадочные деформации в магнезиальном камне являются следствием удаления из системы химически несвязанной воды затворения и прекращаются при окончании сроков схватывания. Постепенное фор-

мирование кристаллического каркаса замедляет усадочные деформации. Последующий переход к деформациям расширения также объясняется продолжающимся медленным ростом кристаллитов гидроксида и оксигидрохлоридов магния.

– В магнезиальном камне вяжущего, полученного низкотемпературным обжигом в присутствии добавок-интенсификаторов, образуется значительное количество слабозакристаллизованных кристаллов  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , которые в дальнейшем могут приводить к увеличению объема за счет карбонизации.

– Вяжущие, полученные обжигом при оптимальных температурах (600–650 °С) имеют нормальную активность и при гидратации образуют в основном оксигидрохлоридные фазы, сопровождающиеся незначительным увеличением объема. Основные усадки в формирующемся камне протекают в основном до конца схватывания, когда он находится в вязко-пластичном состоянии и не вызывают трещин в твердеющем материале.

– Вяжущие, полученные при обжиге гранулированного сырья без добавок, при умеренной температуре (800 °С) имеют в своем составе в основном кристаллиты оксида магния повышенной активности с включениями кристаллитов оксида магния с разной степенью пережога. Магнезиальный камень на основе такого вяжущего быстро схватывается и имеет значительные деформации расширения в начальные сроки твердения. При дальнейшем твердении процесс увеличения деформаций расширения продолжается на протяжении длительного периода с меньшей интенсивностью, так как кристаллы оксида магния средней и низкой активности постепенно продолжают вступать в реакцию гидратации.

– Вяжущее, получаемое без применения рекомендованных модификаций процесса обжига, имеет в своем составе кристаллиты низкой активности, а также вредные примеси оксида кальция. Гидратация таких образований в поздние сроки твердения магнезиального камня приводит к хаотичным объемным расширениям структуры с последующим ее разрушением.

### Литература

1. *Structure and Formation of Magnesium Oxychloride Sorel Cements* / H. Biliuski, B. Matcovic, C. Mazuranc, T. Zunic // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1984. – Vol. 67, no. 2. – P. 266–269.
2. *Наназашвили, И.Х. Строительные материалы из древесно-цементной композиции* / И.Х. Наназашвили. – М.: Стройиздат, 1990. – 470 с.
3. *Яньшина, А.П. Особенности обжига гидроксида магния из рапы* / А.П. Яньшина // *Огнеупоры.* – 1960. – № 11. – С. 505–515.
4. *The Mechanism of the Hydration of Magnesium Oxide* / B. Matcovic, S. Popovic, V. Rogic, T. Zunic // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1977. – Vol. 60, no 11. – P. 504–507.

5. Чумак, В.Г. Новинка, которой более 100 лет / В.Г. Чумак. Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 10–11.
6. Rogic, V. Phsesin magnesium oxychloride cement (in Croatia) / V. Rogic, B. Matkovic // Cement (Zagreb). – 1972. – Vol. 16, no. 2. – P. 61–69.
7. Sims, C. Caustic magnesia. Industry follows a declining herd / C. Sims // Industrial minerals. – 1987. – No 2. – P. 43–48.
8. Бергман, Г.А. К вопросу отвердению хлор-магнезиальных цементов / Г.А. Бергман, И.П. Выродов // ЖПХ. – 1958. – № 1. – С. 19–24.
9. Бергман, Г.А. К вопросу о твердении хлор-магнезиальных цементов (Сообщение II) / Г.А. Бергман, И.П. Выродов // ЖПХ. – 1959. – № 3. – С. 504–509.
10. Воробьев, В.А. Производство минеральных вяжущих / В.А. Воробьев, В.С. Колокольников. – М.: Госстройиздат, 1960. – 304 с.
11. Выродов, И.П. О структурообразовании магнезиальных цементов / И.П. Выродов // ЖПХ. – 1960. – № 11. – С. 2399–2404.
12. Филаткин, А.Д. Искусственный мрамор на базе обожженного доломита горы Маяк в Пугачевке и рапы озера Эльтон / А.Д. Филаткин // Строительные материалы. – 1937. – № 2. – С. 39–41.
13. Gordon, R. Physical properties of some high-temperature refractory compositions / R. Gordon, A.W. Beinlich // J. Amer. Cer.Soc. Bull. – 1946. – Vol. 29, no. 8. – P. 208–222.
14. Maravelaki-Kalaitzaki, P. Sorels cement mortars: Decay susceptibility and effect on pentelic marble / P. Maravelaki-Kalaitzaki, G. Moraitou // Cem. and Concr. Res. – 1999. – Vol. 29, no. 12. – P. 1929–1935.
15. Maryška, M. Hydration kinetics of magnesium oxide. Part 3. Hydration rate of MgO in terms of temperature and time of its firing / M. Maryška, J. Bláha // Ceramics–Silikaty. – 1997. – Vol. 41, no 4. – P. 121–123.
16. Аверина, Г.Ф. Влияние фактора фракционной неоднородности магнезиального сырья на свойства получаемого вяжущего / Г.Ф. Аверина, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар // Тенденции развития науки и образования: Сборник научных трудов по материалам XIII международной научной конференции 30 апреля 2016 г. Ч. 1. – Изд. НИЦ «Л-Журнал», 2016. – С. 5–7.
17. Вайвад, А.Я. Магнезиальные вяжущее вещества / А.Я. Вайвад. – Рига: Наука, 1971. – 315 с.
18. Beruto, D.T. Effect of mixtures of H<sub>2</sub>O (g) and CO<sub>2</sub> (g) on the thermal half de-composition of dolomite natural stone in high CO<sub>2</sub> pressure regime / D.T. Beruto, R. Vecchiattini, M. Giordani // Thermo-chimica Acta. – 2003. – P. 25–33.
19. Noll, W. Über den halbgebrannten Dolomit / W. Noll // Angew. Chem. – 1950. – Vol. 62. – P. 567–572.
20. Haul, R.A. Differential Thermal Analysis of the Dolomite Decomposition. / R.A. Haul, H. Heystek // Am. Mineralogist. – 1952. – P. 166–179.
21. Hedvall, J.A. Über die thermische Zersetzung von Dolomit / J.A. Hedvall // Z. anorg. allg. Chem. – 1953. – P. 22–25.
22. Исследование интенсификации разложения природных горных пород при получении магнезиальных вяжущих веществ / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар, Г.Ф. Аверина // Перспективные материалы в технике и строительстве: ПМТС 2015: материалы II Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. – Томск: Томский государственный архитектурно-строительный университет, 2015. – С. 348–351.

**Аверина Галина Федоровна**, аспирант кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), averinagf93@gmail.com

**Черных Тамара Николаевна**, доктор технических наук, доцент, доцент кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), chernyh\_tn@mail.ru

**Орлов Александр Анатольевич**, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), orlovaa@susu.ru

**Крамар Людмила Яковлевна**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), kramar-l@mail.ru

Поступила в редакцию 20 июня 2017 г.

## RESEARCH OF INTERRELATION BETWEEN VOLUME DEFORMATION, COMPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF MAGNESIA BINDING MATERIALS

G.F. Averina, [averinagf93@gmail.com](mailto:averinagf93@gmail.com)

T.N. Chernykh, [chernyh\\_tn@mail.ru](mailto:chernyh_tn@mail.ru)

A.A. Orlov, [orlova@susu.ru](mailto:orlova@susu.ru)

L.Ya. Kramar, [kramar-l@mail.ru](mailto:kramar-l@mail.ru)

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The article studies the modification process of volume deformations of magnesia binders at hardening depending on the composition and structural features which are determined by the feed stock burning parameters. The research is made to identify the possibility of expansion of the raw material base to produce magnesia binders and construction materials by using mining and concentration complex wastes. Magnesia binding materials obtained on the basis of magnesite with significant impurity content from the dumps of mining plants are studied by the analysis of mineralogical and phase composition with the help of X-ray phase and derivatographic analysis. The burning of the source rock is carried out under different temperature conditions to obtain binders of a different activity. The normal content of the hydrate phases in the hardened magnesia stone obtained on the binders of a different degree of activity is determined. The features of volume deformations in magnesia stone are revealed depending on its phase composition. The effect of crystals of hyper and hypo activity as well as calcium oxide crystals on magnesia stone soundness and integrity is described in the article.

*Keywords:* volume deformations, magnesium oxide, magnesia stone, phase composition, binding activity.

### References

1. Biliuski H., Matcovic B., Mazuranic C., Zumic T. [Structure and Formation of Magnesium Oxychloride Sorel Cements]. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1984, vol. 67, no. 2, pp. 266–269.
2. Nanazashvili I.H. *Stroitel'nye materialy iz drevesno-cementnoj kompozicii* [Building Materials and Wood-Cement Composition]. Moscow, Strojizdat Publ., 1990. 470 p.
3. Jan'shina A.P. [Features of Roasting of Magnesium Hydroxide from Brine]. *Ogneupory* [Refractories], 1960, no 11, pp. 505–515.
4. Matcovic B., Popovic S., Rogic V., Zunic T. [The Mechanism of the Hydration of Magnesium Oxide]. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1977, vol. 60, no 11, pp. 504–507.
5. Chumak V.G. [A Novelty that is More than 100 Years Old]. *Stroitel'nye materialy* [Building Materials], 2003, no. pp. 10–11 (in Russ.).
6. Rogic V., Matkovic B. [Phases in Magnesium Oxychloride Cement (in Croatia)]. *Cement (Zagreb)*, 1972, vol. 16, no. 2, pp. 61–69.
7. Sims C. [Caustic Magnesia. Industry Follows a Declining Herd]. *Industrial minerals*, 1987, no. 2, pp. 43–48.
8. Bergman G.A., Vyrodov I.P. [To the Question of the Hardening of Chloromagnesium Cements]. *Journal of Applied Chemistry*, 1958, vol. 31, no. 1, pp. 19–24.
9. Bergman G.A., Vyrodov I.P. [To the Question of the Hardening of Chloromagnesium Cements]. *Journal of Applied Chemistry*, 1959, vol. 32, no. 3, pp. 504–509.
10. Vorob'ev V.A., Kolokol'nikov V.S. *Proizvodstvo mineral'nyh vjzhashhkih* [Manufacture of Mineral Binders], Moscow, Gosstrojizdat Publ., 1960, 304 p.
11. Vyrodov I.P. [On the Structure Formation of Magnesia Cements]. *Journal of Applied Chemistry*, 1960, vol. 33, no. 11, pp. 2399–2404 (in Russ.).
12. Filatkin A.D. [Artificial Marble on the Basis of the Burnt Dolomite of Mayak Mountain in Pugachevsk and the Lakes of Lake Elton]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 1937, no. 2, pp. 39–41 (in Russ.).
13. Gordon R., Beinlich A.W. [Physical Properties of Some Hightemperature Refractory Compositions]. *J. Amer. Cer. Soc. Bull.*, 1946, vol. 29, no. 8, pp. 208–222.
14. Maravelaki-Kalaitzaki P., Moraitou G. [Sorels Cement Mortars: Decay Susceptibility and Effect on Pen-telic Marble]. *Cem. And Concr. Res.*, 1999, vol. 29, no. 12, pp. 1929–1935.
15. Maryška M., Bláha J. . Hydration kinetics of magnesium oxide. Part 3. Hydration rate of MgO in terms of temperature and time of its firing. *Ceramics–Silikaty*, 1997, vol. 41, no 4, pp. 121–123.

16. Averina G.F., Chernyh T.N., Kramar L.Ja. [Influence of Factor Fractional Heterogeneity of Magnesia Raw Material on the Properties of Magnesium Oxychloride Cement on its Base]. *Proc. XIII of the Int. Conf. "Trends in the Development of Science and Education": Scientific Information Center "L-Magazine"*, 2016, no. 4, pp. 5–7 (in Russ.).
17. Vajvad A.Ja. *Magnezial'nye vjzhushee veshhestva* [Magnesium Oxychloride Cements]. Riga, Nauka Publ., 1971, 315 p.
18. Beruto D.T., Vecchiattini R., Giordani M. [Effect of Mixtures of H<sub>2</sub>O (g) and CO<sub>2</sub> (g) on the Thermal Halfde-Composition of Dolomite Natural Stone in High CO<sub>2</sub> Pressure Regime]. *Thermochimica Acta*, 2003, pp. 25–33.
19. Noll W. [Uber den Halbgebrannten Dolomit]. *Angew. Chem.*, 1950, vol. 62, pp. 567–572.
20. Haul R.A., Heystek H. [Differential Thermal Analysis of the Dolomite Decomposition]. *Am. Mineralogist*, 1952, pp. 166–179.
21. Hedvall J.A. [Uber die Thermische Zersetzung von Dolomit]. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1953, pp. 22–25.
22. Chernyh T. N., Orlov A.A., Kramar L.Ja., Averina G.F. [Investigation of the Intensification of the Natural Rocks Decomposition in the Roasting of Magnesium Oxychloride Cement]. *Proc. of the II All-Russian Scientific Conference of Young Scientists with International Participation "Materials in Engineering and Construction"*, 2015, pp. 348–351.

Received 20 June 2017

---

#### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Исследование взаимосвязи объемных деформаций, состава и структурных характеристик магнезиальных вяжущих / Г.Ф. Аверина, Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 40–47. DOI: 10.14529/build170306

#### FOR CITATION

Averina G.F., Chernykh T.N., Orlov A.A., Kramar L.Ya. Research of Interrelation between Volume Deformation, Composition and Structural Characteristics of Magnesia Binding Materials. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2017, vol. 17, no. 3, pp. 40–47. (in Russ.). DOI: 10.14529/build170306

---