

УДК 666.94.9

Рахимов Р.З. – доктор технических наук, профессор

E-mail: Rahimov@kgasu.ru

Рахимова Н.Р. – доктор технических наук, профессор

E-mail: rahimova.07@list.ru

Гайфуллин А.Р. – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: 447044@list.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Свойства цементного камня с добавками глиниста полиминеральной глины с содержанием 40 % каолинита

Аннотация

Исследовано влияние добавок в портландцемент добавок глиниста, полученного прокаливанием при температурах 400-800 °С и молотой до удельной поверхности 250-800 м²/кг полиминеральной содержащей 40 % каолинита глины и метакеолина, на свойства цементного камня.

Установлено, что добавки глиниста на основе этой глины, полученного обжигом при определенных температурах и молотой до определенной удельной поверхности, могут более значительно повышать показатели физико-технических свойств цементного камня, чем соответствующие по содержанию добавки метакеолина.

Ключевые слова: пуццолан, добавка, полиминеральная глина, метакеолин, температура, прокаливание, удельная поверхность, портландцемент, цементный камень, прочность.

Введение

Частичная замена клинкерной составляющей минеральными добавками природного и техногенного происхождения является одним из направлений повышения технико-экономической эффективности производства и применения портландцемента [1, 2].

Достигнутое к настоящему времени глубокое понимание механизмов гидратации портландцемента способствует введению большого содержания минеральных добавок. Наиболее известные – доменный шлак и зола доступны не во всех странах и в гораздо меньших объемах, чем производится портландцемента, поэтому большее замещение клинкера может быть достигнуто только расширением сырьевой базы минеральных добавок, такими как – натуральные пуццоланы и активированные глины [3].

Термически активированные глины классифицируются как искусственные пуццоланы европейским стандартом EN197-1-2000. Глины – наиболее распространенное и дешевое сырье для производства и применения добавок в композиционные вяжущие. Тонкодисперсная прокаленная и обожженная глина как пуццолановая добавка к вяжущим нашла применение с древних времен [4] и до последнего времени в виде цемянки, глиниста, аглопорита, горелых пород, керамзита и керамзитовой пыли [5]. Цемянка – продукт помола обожженных до спекания при температурах 900 °С и выше керамических материалов. Глинист получают измельчением обожженных при температуре 600-800 °С глин [5, 6]. За последние десятилетия получило применение в качестве эффективной пуццолановой добавки – метакеолина (МК), который получают прокаливанием каолиновых глин с содержанием каолинита 90 % и более и в состав качественных сортов которого входит 50-55 % SiO₂ и 40-45 % Al₂O₃ [7, 8]. Вместе с тем установлено [9, 10], что в технологии вяжущих могут использоваться глинисты, получаемые обжигом сырья с содержанием каолинита 30-50 %. Метакеолин на территории СНГ не производится в больших объемах и ввиду дороговизны импортных аналогов пока еще не нашел широкого применения. Производимый отдельными предприятиями метакеолин не всегда отличается стабильностью показателей пуццоланической активности. Определенным препятствием для широкомасштабного производства и применения метакеолина как пуццоланы является и ограниченность месторождений и запасов чистых каолиновых глин во многих странах, в том числе и в России. Указанные выше обстоятельства в последнее десятилетие привели в ряде стран к проведению исследований пуццоланической активности термообработанных глинистых минералов помимо каолинита и возможности

получения пуццолановых добавок из глинистого сырья с различным содержанием каолинита или полным его отсутствием, то есть повсеместно распространённых обычных глин. Применение таких прокаленных глин получает распространение в развивающихся странах [12]. Выявлено [13], что некоторые термоактивированные глинистые минералы повысили степень гидратации цемента в большей степени, чем каолинит.

Установленные особенности активности прокаленных глинистых минералов привели в последние два десятилетия к расширению исследований пуццолановой активности различных по составам глин [13-16]. При этом целесообразно учесть результаты ранее проведенных исследований пуццоланических свойств различных глин. В начале 40-х гг. XX века Всесоюзным научно-исследовательским институтом цемента (ВНИИЦ) были произведены масштабные и систематические исследования пуццоланической активности распространенных на территории СССР месторождений 207 разновидностей глин, среди которых были и каолиновые [6]. В числе отдельных их результатов отмечается, что: все глины, подвергнутые обжигу при температуре 500-800 °С, обнаруживают гидравлические свойства в той или иной степени; из 207 разновидностей глин только 24 (11 %) оказались непригодными для получения продукта с достаточной гидравлической активностью, из 12 прокаленных глин с наиболее высокой пуццолановой активностью – 9 мергелистые и лишь 3 – высококаолиновые.

Приведенные выше сведения о исследованиях и применении глинистых минералов являются основанием для развития в нашей стране исследований возможностей получения пуццоланов с целью создания научной базы для организации их производства во многих регионах с полным учетом химического и минерального состава распространенных местных глин.

Ниже приведены результаты исследований в этом направлении, в частности, влияния добавок в портландцемент прокаленной и молотой одной из разновидностей полиминеральной каолинитсодержащей глин на свойства цементного камня в сравнении с влиянием добавок высококачественного метакаолина.

Материалы исследований

а) Арская глина (месторождение Арское, Республика Татарстан).

Химический состав, в % на абсолютно сухую навеску: SiO_2 – 73,65; Al_2O_3 – 15,37; Fe_2O_3 – 2,23; TiO_2 – 1,47; MgO – 0,50; CaO – 0,28; K_2O – 0,55; P_2O_5 < 0,03; Na_2O < 0,3; SO_3/S – 0,05; ппп – 5,63; H_2O – 1,05.

Химический состав глины определялся по содержанию оксидов с использованием ARL OPTIMX – спектрометра.

Минеральный состав, в %: кварц – 47; каолинит – 40, илит – 13. В структуре илита до 10 % разбухающих слоев. Рентгенофазовый анализ проведен с использованием дифрактометра D 8 Advance фирмы Bruker.

Гранулометрический состав глины – фракций, в %: глинистых – 42,2; пылевидных – 42,8; песчаных – 15,0.

б) Метакаолин ВМК производства ООО «Синерго» (Магнитогорск) (ТУ572901-001-65767184-2010).

Химический состав метакаолина, в %: SiO_2 – 51,4; Al_2O_3 > 42; Fe_2O_3 – 0,8; H_2O < 0,5; ппп < 1. Удельная поверхность 1200 м²/кг.

Пуццоланическая активность, мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$ > 1000/г.

в) Портландцемент.

Для определения пуццоланической активности глинистых термоактивированных наполнителей использовался портландцемент ПЦ500 Д-0-Н.

Химический состав цемента, масс, %: CaO – 63; SiO_2 – 20,5; Al_2O_3 – 4,5; Fe_2O_3 – 4,5; SO_3 – 3.

Минералогический состав цемента: C_3S – 67,0; C_2S – 11,0; C_3A – 4,0; C_3AF – 15,0.

Показатели портландцемента:

- удельная поверхность – 345 м²/кг (по цементу),
- насыпная плотность – 1000 г/л,
- нормальная густота – 26 %,
- начало схватывания – 2 часа 50 минут,
- конец схватывания – 4 часа 10 минут.

Методы исследования

а) Прокаливание глины производилось при 400, 600 и 800 °С со скоростью подогрева 1,7; 2,5 и 3,3 °С в минуту и изотермической выдержкой при этих температурах в течении 3-х часов.

Прокаленная глина подвергалась помолу в лабораторной мельнице МПЛ-1 до удельной поверхности 250, 500 и 800 м²/кг.

б) Пуццоланическая эффективность прокаленных и молотых навесок глины определялась по изменению свойств портландцементного камня от содержания их добавок в портландцемент. Цементный камень из теста нормальной густоты испытывался после термовлажной обработки по режиму 4 +6 +3 часов с изотермической выдержкой при 85 °С.

Результаты исследований

Цементный камень без добавок в портландцементе имеет следующие показатели свойств: прочность при сжатии – 573 кг/см², средняя плотность – 2270 кг/м³, водопоглощение – 1,0 %; коэффициент размягчения – 0,92.

В табл. 1-2 приведены результаты исследований изменения прочности при сжатии, средней плотности, водопоглощения и коэффициента размягчения цементного камня от содержания добавок метаксаолина и прокаленной при различных температурах и молотой до различной удельной поверхности Арской глины.

Таблица 1

Зависимость свойств цементного камня от содержания добавок метаксаолина

Количество добавки, %	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, кг/см ²	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
0	2270	573	1,00	0,920
5	2298	740	1,70	0,925
10	2239	629	1,80	0,960
15	2134	523	1,95	0,930
20	2121	507	3,00	0,935

Таблица 2

Зависимость свойств цементного камня от содержания добавок, Прокаленной при температурах 400 °С, 600 °С и 800 °С и молотой до удельной поверхности 250 м²/кг, Арской глины

Количество добавки, %	В/Т	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии в возрасте, кг/см ²	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
400 °С					
0	27,0	2270	573	1,0	0,920
5	27,0	2281	614	2,0	0,960
10	27,0	2281	600	2,1	0,960
15	27,0	2231	536	2,2	0,945
20	27,0	2181	423	2,2	0,890
600 °С					
0	27,0	2270	573	1,0	0,920
5	27,0	2300	775	1,7	0,980
10	27,0	2300	700	1,5	0,980
15	27,0	2250	583	1,3	0,960
20	27,0	2195	420	1,1	0,910
800 °С					
0	27,0	2270	573	1,0	0,920
5	27,0	2265	481	2,5	0,940
10	27,5	2256	453	2,8	0,940
15	27,5	2210	448	2,9	0,920
20	27,5	2154	426	2,9	0,870

Таблица 3

**Зависимость свойств цементного камня от содержания добавок, прокаленной
при температурах 400 °С, 600 °С и 800 °С
и молотой до удельной поверхности 500 м²/кг, Арской глины**

Количество добавки, %	В/Т	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, кг/см ²	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
400 °С					
0	27,0	2270	573	1,0	0,92
5	27,0	2260	706	2,6	0,94
10	27,0	2243	628	3,0	0,94
15	27,0	2226	570	3,0	0,92
20	27,0	2209	537	3,1	0,89
600 °С					
0	27,0	2270	573	1,0	0,92
5	27,0	2295	903	1,2	0,97
10	27,0	2293	804	1,5	0,98
15	27,0	2290	707	1,3	0,98
20	27,0	2283	691	1,1	0,97
800 °С					
0	27,0	2270	573	1,0	0,92
5	27,0	2270	868	2,0	0,95
10	27,5	2260	719	2,4	0,96
15	27,5	2250	633	2,5	0,96
20	27,5	2244	602	2,6	0,95

Таблица 4

**Зависимость свойств цементного камня от содержания добавок,
прокаленной при температурах 400 °С, 600 °С и 800 °С
и молотой до удельной поверхности 800 м²/кг, Арской глины**

Количество добавки, %	В/Т	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, кг/см ²	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
400 °С					
0	27,0	2270	573	1,0	0,92
5	27,0	2273	746	1,5	0,94
10	27,0	2268	752	1,6	0,93
15	27,0	2254	620	1,6	0,90
20	27,0	2250	540	1,7	0,85
600 °С					
0	27,0	2270	573	1,0	0,92
5	27,0	2265	606	2,8	0,91
10	27,0	2243	596	3,0	0,89
15	27,0	2223	512	3,1	0,85
20	27,0	2209	449	3,2	0,84
800 °С					
0	27,0	2270	573	1,0	0,92
5	27,0	2260	659	3,2	0,93
10	27,5	2230	640	3,4	0,91
15	27,5	2200	542	3,5	0,87
20	27,5	2180	480	3,7	0,84

Анализ представленных в табл. 1-4 результатов исследований позволяет сделать следующие выводы о влиянии добавок в портландцемент прокаленной и молотой Арской глины и метакаолина на прочность при сжатии, водопоглощение, среднюю плотность и коэффициент размягчения цементного камня.

1. Добавки в портландцемент молотой до 250 м²/кг Арской глины приводят к следующим изменениям свойств цементного камня:

- 5-10 % прокаленной при 400 °С повышает прочность при сжатии на 7,1-4,7 %, водопоглощение с 1,0 % до 2,1 %, среднюю плотность на 0,48 % и коэффициент размягчения с 0,92 до 0,96;

- 5-15 % прокаленной при 600 °С повышают прочность при сжатии на 35,2-1,8 %, водопоглощение с 1,0 % до 1,7-1,3 %, среднюю плотность на 1,3 % и коэффициент размягчения от 0,92 до 0,98-0,96;

- 5-20 % прокаленной при 800 °С уменьшают прочность при сжатии на 17,1-24,1 %, среднюю плотность на 0,4-5,3 % и коэффициент размягчения равен 0,94, при 15 % добавки – 0,92, а при 20 % добавки – 0,87.

2. Введение в портландцемент добавок молотой до 500 м²/кг Арской глины вызывает следующие изменения свойств цементного камня:

- 5-15 % прокаленной при 400 °С повышает прочность при сжатии от 22,1 до 0,0 %, водопоглощение до 2,6-3,0 %, коэффициент размягчения от 0,92 до 0,94 и снижает среднюю плотность на 0,4-1,9 %;

- 5-20 % прокаленной при 600 °С повышает прочность при сжатии на 57,6-22,2 %, водопоглощение с 1,0 % до 1,4 %, среднюю плотность на 0,8-0,3 % и коэффициент размягчения с 0,92 до 0,98-0,97;

- 5-20 % прокаленной при 800 °С повышает прочность при сжатии на 50,1-4,7 %, водопоглощение 1,0 % до 2,0-2,6 %, коэффициент размягчения с 0,92 до 0,94-0,95 и снижает среднюю плотность на 0,0-1,1 %.

3. Добавки в портландцемент молотых до 800 м²/кг добавок Арской глины приводят к следующим изменениям свойств цементного камня:

- 5-15 % прокаленной при 400 °С повышает прочность при сжатии на 31,0-8,2 %, водопоглощение от 1,0 % до 1,5-1,6 %, среднюю плотность на 0,2 % и коэффициент размягчения от 0,92 до 0,94-0,93;

- 5-10 % прокаленной при 600 °С повышает прочность при сжатии на 4,7 %, водопоглощение с 1,0 % до 2,7-3,2 % и уменьшает коэффициент размягчения с 0,92 до 0,91-0,89 и среднюю плотность на 0,0-0,4 %;

- 5-10 % прокаленной при 800 °С повышает прочность при сжатии на 13,4-12,6 %, водопоглощение с 1,0 % до 3,2-3,6 % и снижает коэффициент размягчения с 0,92 до 0,91 и среднюю плотность на 0,3-1,8 %.

4. Введение в портландцемент 5-10 % метакаолина с удельной поверхностью 1200 м²/кг приводит к повышению прочности при сжатии цементного камня на 29,1-9,8 %, водопоглощения с 1,0 % до 1,7-1,8 % коэффициента размягчения с 0,920 до 0,925-0,960; повышению средней плотности при содержании 5 % добавки на 1,2 %.

5. Наиболее высокие показатели прочности при сжатии цементного камня достигается при содержании добавок 5 % метакаолина и прокаленной и молотой Арской глины.

6. Добавки в портландцемент прокаленной при температурах 400 °С и молотой до 800 м²/кг, прокаленной при температуре 600 °С и молотой до 250 м²/кг и 500 м²/кг, прокаленной 800 °С и молотой до 500 м²/кг Арской глины приводят к более высокому повышению прочности при сжатии цементного камня, чем аналогичные по содержанию добавки метакаолина.

Заключение

Добавки 5-20 % в портландцемент прокаленной при определенных температурах в диапазоне 400-800 °С и молотых до определенной тонкости помола в пределах 250-800 м²/кг полиминеральной глины с содержанием 40 % каолинита определенного химического и минерального состава могут приводить к более высокому повышению прочности при сжатии, средней плотности и коэффициента размягчения цементного камня, чем соответствующие по содержанию добавки высококачественного метакаолина.

Список библиографических ссылок

1. Ramachandran V.S. (ed) Concrete Admixtures Handbook – Properties, Science and Technology, 2nd ed. William Andrew Publishing. – New York, 1999. – 964 p.
2. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Строительство и минеральные вяжущие прошлого, настоящего и будущего // Строительные материалы, 2013, № 1. – С. 124-128.
3. Scrivener K.L., Nonat A. Hydration of cementitious materials, present and future // Cement and concrete research, 2011, 41. – P. 651-665.
4. Витрувий М. Десять книг об архитектуре. – М.: Архитектура-С, 2006. – 326 с.
5. Рахимов Р.З., Халиуллин М.И., Гайфуллин А.Р. Состав и гидравлическая активность керамзитовой пыли // Цемент и его применение, 2013, № 1. – С. 124-128.
6. Глинит-цемент / Сборник статей ВНИИЦ. Под ред. Аксенова В.И. Вып. 11. Главн. ред. стр. лит. – М.-Л.: 1935. – 171 с.
7. Wild S., Khatib J.M. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars // Cement and Concrete Research 27 (1997), 137.
8. Sabir B.B., Wild S., Bai I. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review // Cement and Concrete Composites, 23 (2001), 44.
9. Тирони А., Тресса М., Сиан А., Ирассар Э.Ф. Термическая активация каолиновых глин // Цемент и его применение, 2012, № 11-12. – С. 145-148.
10. Badogiamics S., Kakali G., Tsivilis S. Metakaolin as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metakaolin conversion // J. Therm. Anal. Calorim, 2005, vol. 81, № 2. – P. 457-462.
11. Михайлюта Е.В., Алексеев Е.В., Коледа В.В., Шевченко Т.А. Особенности формирования фазового состава метакеолинов и его влияние на их свойства // Цемент и его применение, 2012, № 9-10. – С. 66-69.
12. Habert G., Choupy N., Escadeillas G., Guilleme D. et al. Clay content of argillites influence on cement based mortars // Applied Clay Science, 2009, vol. 43, № 3-4. – P. 322-330.
13. He C., Osbaeck B., Makovicky E. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects // Cement and Concrete Research. 1995, 25. – 1961 p.
14. Ambroise J., Murat M., Pera J. Hydration reaction and hardening of calcined and related minerals: Extension of the research and general conclusions // Cement and Concrete Research, 1985, 15. – 261 p.
15. Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between Kaolinite, illite and montmorillonite // Cement and Concrete Research, 2001, 41 (1). – P. 113-122.
16. Castello L.R., Hernandez H.J.F., Scrivener K.L., Antonic M. Evolution of calcined clay soils as supplementary cementitious materials // Proceedings of a XII International Congress of the chemistry of cement. – Madrid: Instituto de Ciencias de la Construcción «Eduardo torroja», 2011. – P. 117.

Rakhimov R.Z. – doctor of technical science, professor

E-mail: Rahimov@kgasu.ru

Rakhimova N.R. – doctor of technical science, professor

E-mail: rahimova.07@list.ru

Gaifullin A.R. – candidate of technical sciences, senior lecturer

E-mail: 447044@list.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

**Properties of a hardened Portland cement pastes with addition
of clay polimineral clay with 40 % kaolinite**

Resume

We investigated the effect of additives in Portland cement glinite on the properties of the cement stone. Glinite was obtained by calcination at temperatures of 400, 600 and 800 °C and

grinded to a specific surface of 250, 500 and 800 m^2/kg polymineral clay, which contains 40% kaolinite Arsk clay and metakaolin.

Mineral additives of natural and technogenic origin calcined clay partially replace clinker component and they are one of the ways of increasing the technical and economic efficiency of production and application of Portland cement.

We established that the addition of glinite, which based on this clay obtained by firing at certain temperatures and ground to a certain specific surface can more significantly improve the performance of physical and technical properties of the cement matrix than the corresponding content additive of metakaolin.

Keywords: pozzolana, additive, polymineral clay, metakaolin, temperature, calcination, the specific surface area, portlandcement, cement stone, strength.

References list

1. Ramachandran V.S. Concrete Admixtures Handbook – Properties, Science and Technology, 2nd ed. William Andrew Publishing. – New York, 1999. – 964 p.
2. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R. Construction and mineral binders of past, present and future // *Stroitel'nyye materialy*, 2013, № 1. – P. 124-128.
3. Scrivener K.L., Nonut A. Hydratation of cementations materials, present and future // *Cement and concrete research*, 2011, 41. – P. 651-665.
4. Vitruviy M. Ten books about architecture. – M.: Architecture-S, 2006. – 326 p.
5. Rakhimov R.Z., Khaliullin M.I., Gayfullin A.R. The composition and the hydraulic activity of expanded clay dust // *Tsement i yego primeneniye*, 2013, № 1. – P. 124-128.
6. Glinite-cement / *Sbornik statey VNIITS*. Edited by Aksenov V.I. Issue 11. Glavn. red. str. lit. – M.-L., 1935. – 171 p.
7. Wild S., Khatib J. M. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars // *Cement and Concrete Research* 27 (1997), 137.
8. Sabir B.B., Wild S., Bai I. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review // *Cement and Concrete Composites*, 23 (2001), 44.
9. Tironi A., Trassa M., Sian A., Irassar E.F. Thermal activation of kaolin clays // *Tsement i yego primeneniye*, 2012, № 11-12. – P. 145-148.
10. Badogiamic S., Kakali G., Tsivilis S. Metacaolin as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metakaolin conversion // *J. Therm. Anal. Calorim*, 2005, vol. 81, № 2. – P. 457-462.
11. Mikhaylyuta Ye.V., Alekseyev Ye.V., Koleda V.V., Shevchenko T.A. Features of formation of phase composition of metakaolin and its impact on their properties // *Tsement i yego primeneniye*, 2012, № 9-10. – P. 66-69.
12. Habert G., Choupay N., Escadeillas G., Guillaume D. et al. Clay content of argillites influence on cement based mortars // *Applied Clay Science*, 2009, vol. 43, № 3-4. – P. 322-330.
13. He C., Osbaeck B., Makovicky E. Pozzolanic reactions of six principal clay minirals: Activation, reactivity assessments and technological effects // *Cement and Concrete Research*, 1995, 25. – 1961 p.
14. Ambroise J., Murat M., Pera J. Hydration reaction and hardening of calcined and related minerals: Extension of the research and general conclusions // *Cement and Concrete Research*, 1985, 15. – 261 p.
15. Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison betwwen Kaolinite, illite and montmorillonite // *Cement and Concrete Research*, 2001, 41 (1). – P. 113-122.
16. Castello L.R., Hernandes H.J.F., Scrivener K.L., Antonic M. Evolution of calcined clay soils as supplementary cementitious materials // *Proceedings of a XII International Congress of the chemistry of cement*. – Madrid: Instituto de Ciencias de la Construction «Eduardo torroja», 2011. – P. 117.