

УДК 666.942

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, доцент

E-mail: 447044@list.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Морозов В.П. – доктор геолого-минералогических наук, профессор

E-mail: Vladimir.Morozov@kpfu.ru

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Адрес организации: 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Влияние добавок термоактивированного мергеля на свойства цементного камня

Аннотация

Постановка задачи. Возрастающие объемы мирового производства портландцемента и требования по сокращению при этом эмиссии CO₂ привели к необходимости увеличения объемов минеральных добавок к нему. Наиболее перспективной сырьевой базой для расширения производства минеральных добавок являются повсеместно распространенные и неограниченные по запасам полиминеральные глины, в частности – мергели.

Результаты. Задачей настоящей работы явилось исследование эффективности добавок в портландцемент мергеля, термоактивированного при различных температурах и молотого до различной удельной поверхности. Результаты исследований позволили установить влияние добавок в портландцемент прокаленного и молотого мергеля на нормальную плотность, прочность, водопоглощение и коэффициента размягчения цементного камня. Установлено, что добавки в портландцемент 10-20 % прокаленного при определенных температурах и молотого до определенных удельных поверхностей мергеля приводят к более высокой до 20-50 % прочности при сжатии цементного камня, чем аналогичные добавки метаксаолина.

Выводы. Научная и практическая значимость результатов работы для строительного материаловедения и строительной отрасли заключается в установлении эффективности замены дефицитных минеральных добавок в портландцемент добавками на основе недефицитного мергеля.

Ключевые слова: цемент, минеральная добавка, метаксаолин, температура прокаливания, удельная поверхность, минеральный состав, средняя плотность, прочность при сжатии, водопоглощение, коэффициент размягчения.

Введение

Одним из направлений решения проблемы высокой эмиссии CO₂ в окружающую среду при производстве портландцемента является уменьшение содержания в нем клинкерной части за счет введения минеральной добавки [1].

В настоящее время известен широкий перечень применяемых для этого разновидностей минеральных добавок. Наиболее известные из них – доменный шлак и зола доступны не во всех странах и регионах, поэтому большее применение минеральных добавок может быть достигнуто за счет использования натуральных пуццоланов и активированных глин – глинистов [2]. Глины – повсеместно распространенное, доступное и дешевое сырье для получения пуццоланов. Термически активированные глины классифицируются как искусственные пуццоланы европейским стандартом EN 197-1-2000. В последние десятилетия определенное применение в качестве эффективной минеральной добавки для повышения физико-технических свойств цементных

композиций получила одна из разновидностей глинистых – метакраин (МК) [3, 6], который получают термической активацией краиновых глини. Однако краиновые глини являются сырьем или сырьевым компонентом, применяемым во многих отраслях промышленности, отличаются ограниченным числом месторождений и запасов и высокой стоимостью, что в совокупности препятствует широкому распространению производства и применения МК.

В связи с этим в последние десятилетия возобновились исследования пуццоланической активности и эффективности применения в качестве добавок в вяжущие глинистых на основе распространенных повсеместно полиминеральных глини с различным содержанием краинита и вообще не содержащих его [3, 7-8]. В начале 40-х годов прошлого века подобные систематические исследования пуццоланической активности распространенных глини были проведены в СССР, в результате которых было установлено, что из 207 глини различных месторождений только 11 % оказались непригодными для получения продукта с достаточной пуццоланической активностью. При этом из 12-ти прокаленных глини с наиболее высокой пуццоланической активностью 9 были мергелистые и лишь 3 – высококраиновые. Проведенные ранее исследования выявили проявление более высокой пуццоланической активности, чем у МК, у прокаленных при определенных температурах и молотых до определенной дисперсности полиминеральных глини с различным содержанием краинита и вообще не содержащих его [8-11]. Достаточно широкое распространение получило применение при производстве композиционных цементов тонкодисперсных карбонатных добавок, влияние которых на свойства портландцемента исследовалось систематически в СССР и других странах [12-13]. В ряде стран – Дании, Норвегии, Канаде, США, Франции и других накоплен достаточный для применения цементов с карбонатными микрозаполнителями. Во Франции более 30 % объема производства приходится на долю цементов, содержащих карбонатную добавку в количестве 5-25 %. Отмечается положительное влияние их на свойства портландцемента, характеризующееся, однако противоречивыми данными об уровне эффективности [12-14]. В отдельных работах указывается, что оптимальным содержанием известняка являются 25-30 % без снижения марки [12], в других отмечается, что благоприятнее воздействие добавки известняка проявляется при введении его 5-15 % от массы вяжущего [13-14]. Эффективным является введение добавок известняка и при получении шлакощелочных вяжущих [16-17]. Выявлена эффективность введения добавок в цемент и тонкодисперсного доломита [18-19].

Введение в портландцемент одновременно добавок карбонатных и прокаленных глинистых материалов приводит к более высокому повышению его физико-технических свойств [20-26]. Это объясняется, в частности, синергетическим эффектом взаимодействия между метакраином и известняком [20, 21, 23]. Этот эффект совместного синергетического влияния добавок кальцита и прокаленных глинистых минералов проявляется и при введении в портландцемент добавок прокаленного мергеля [27-28].

Эффективность добавок прокаленного мергеля в цемент в значительной мере зависит от соотношения содержания в мергеле кальцита и глинистых минералов.

В настоящей работе приведены результаты исследований влияния добавок в портландцемент прокаленного мергеля с высоким соотношением кальцит/глинистые минералы на свойства цементного камня в сравнении со свойствами его на бездобавочном цементе и с добавками метакраина.

Материалы для исследований

а) Для получения глинистых использован мергель, следующего минерального состава, в % по массе (рис. 1): краинит – 7,12; монтмориллонит – 12,40; хлорит – 4,00; кальцит – 46,90; кварц – 13,44; альбит – 7,83; слюда – 6,90; гипс – 1,40. Содержание кальцита в 2 раза превышает содержание глинистых минералов.

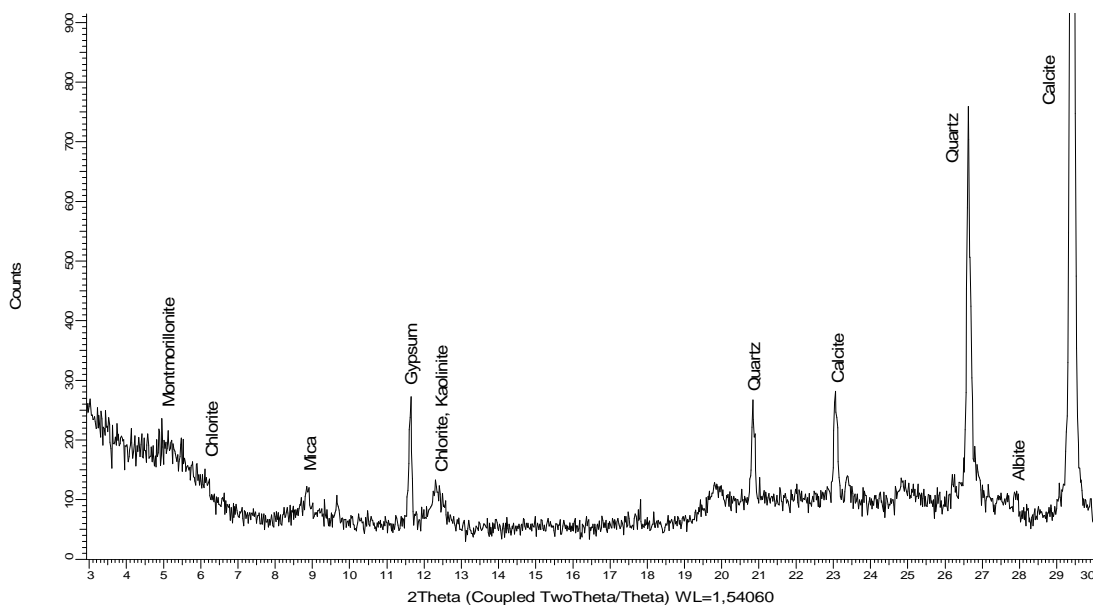


Рис. 1. Рентгенограмма и минеральный состав мергеля: альбит (albite) – 7,83 %; хлорит (chlorite) – 4,0 %; каолинит (kaolinite) – 7,12 %; монтмориллонит (montmorillonite) – 12,4 %; кальцит (calcite) – 46,9 %; кварц (quartz) – 13,44 %; mica (слада) – 6,9 %; гипс (gypsum) – 1,40%

б) Для исследования влияния добавок на свойства цементного камня использовался портландцемент ПЦ500Д-О-Н. Химический состав цемента, масс %: CaO – 63,0; SiO₂ – 20,5; Al₂O₃ – 4,5; SO₃ – 3,0. Минеральный состав цемента, масс %: C₃S – 67,0; C₂S – 11,0; C₃A – 4,0; C₃AF – 15,0. Показатели портландцемента: удельная поверхность – 345 м²/кг, насыпная плотность – 1300 кг/м³, нормальная густота – 27 %, начало схватывания 2 часа 50 мин., конец схватывания 4 часа 10 мин.

На рис. 2 приведен минеральный состав портландцементного камня без добавок.

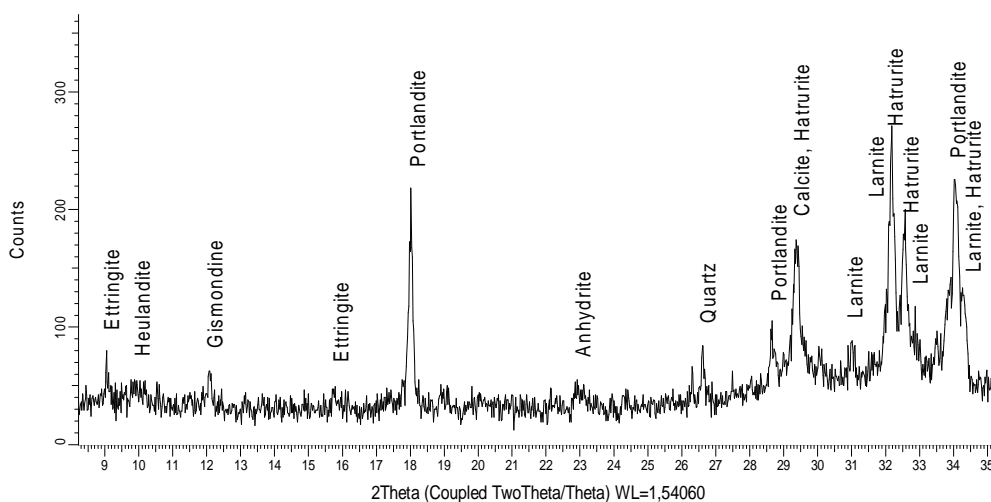


Рис. 2. Рентгенограмма и минеральный состав цементного камня без добавок, в %: этtringит (ettringite) – 3,74; гейландит (heulandite) – 8,98; жесмондин (gismondine) – 11,70; портландит (portlandite) – 10,77; хатрурит (hatrurite) – 24,54; кварц (quartz) – 2,61; ларнит (larnite) – 29,60; гипс (gypsum) – 1,94; кальцит (calcite) – 4,96; ангидрит (anhydrite) – 1,16

Результаты исследований влияния добавок глинистых на свойства цементного камня приведены в сравнении со свойствами его бездобавочном портландцементе и с добавками метаксаолина.

в) Характеристики МК: насыпная плотность в рыхлом состоянии – 170-200 кг/м³, массовая доля SiO₂ – 54,1 %; Al₂O₃ – 45,9 %, пуццоланическая активность > 1000 мг Са(ОН)₂/г. Удельная поверхность 1200 м²/кг.

Методы исследований

Прокаливание мергеля производилось в лабораторной печи «Snol 1300» в стационарном режиме массой по 1000 грамм при 400, 600 и 800 °С со скоростью подогрева 3 °С /мин и изотермической выдержкой при максимальной температуре в течении 3 часов. Исходный мергель имел следующий гранулометрический состав, частиц по массе: глинистых ($\leq 0,005$ мм) – 40,2 %; пылевидных (0,005-0,05 мм) – 43,8 %; песчаных (0,05-1,00 мм) – 14,0 %. Прокаленные мергели подвергались помолу в лабораторной планетарной мельнице до удельной поверхности 250, 500 и 800 м²/кг.

Удельная поверхность молотого после прокаливания мергеля определялась с использованием прибора ПСХ-9.

Рентгенофазовый анализ мергеля и цементного камня выполнен на дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker. Режимы измерений и регистрации: напряжение рентгеновской трубки – 30 kV, ток 30 mA. Шаг сканирования – 0,02°. Скорость – 1 град./мин. Диапазон углов сканирования в геометрии Брега-Брентано – 3-40°.

Расшифровка дифрактограмм производилась обработкой в программах DIFFRACplus Evaluation Package – EVA Search/Match по компьютерной базе данных международной картотеки порошковых рентгенографических снимков PDF-2 ICDD.

Показатели свойств бездобавочных и с добавками цементного теста и камня определялась по результатам приготовления цементных тест нормальной густоты и испытания изготовленных из них образцов цементного камня с размерами 20×20×20 мм.

Нормальная густота цементного теста определялась по ГОСТ 310.3-76.

Образцы цементного камня подвергались тепловлажностной обработке 4+6+3 часа с изотермической выдержкой при 85 °С.

Определение предела прочности образцов цементного камня производилось на прессе ПСУ-10 при скорости нагружения 0,1 МПа/с.

Предел прочности определялся по ГОСТ 10180-2012, коэффициент размягчения – по ГОСТ 23688-79, водопоглощение – по ГОСТ 12730.3-78.

Полученные экспериментальные данные физико-технических характеристик образцов цементного камня обрабатывались с помощью методов статистической обработки с вычислением среднеарифметических значений результатов испытаний, среднеквадратичного отклонения, коэффициента вариации и определением количества образцов необходимых для получения результатов с заданной степенью точности. Коэффициент вариации составил не более 5 %. Достоверность полученных результатов эксперимента обеспечивалась изготовлением минимального количества образцов в каждой серии испытаний, и было принято по ГОСТ 10180-2012 и ГОСТ 310.1-76 не менее шести при испытании свойств цементного камня.

Результаты исследований и их обсуждение

Показатели физико-технических свойств цементного камня с добавками глинистых в сравнении с соответствующими показателями свойств бездобавочного цементного камня

В табл. 1 приведены результаты исследований изменения нормальной густоты вяжущего и средней плотности, предела прочности при сжатии, водопоглощения, коэффициента размягчения цементного камня с добавками термоактивированного при различных температурах и молотых до различной удельной поверхности мергеля. Бездобавочный цемент имел нормальную густоту – 27 %, а цементный камень на его основе имел следующие показатели свойств: средняя плотность – 2270 кг/м³; предел прочности при сжатии 57,3 МПа; водопоглощение – 1,0 %; коэффициент размягчения – 0,92.

В табл. 1 показатели свойств цементного камня с добавками 5, 10, 15 и 20 % глинистых на основе мергеля, прокаленной при температурах 400, 600 и 800 °С и молотой до удельной поверхности 250, 500 и 800 м²/кг, приведены в сравнении с показателями свойств бездобавочного цементного камня.

В табл. 1 в графах 4 и 5 средняя плотность и предел прочности при сжатии цементного камня на основе цемента с добавками глинистых приведены в натуральном выражении (числитель) и в процентах изменения относительно этих показателей бездобавочного цементного камня (знаменатель). Показатели свойств цементного камня с добавками глинистых, которые превышают аналогичные показатели свойств бездобавочного цементного камня в таблице выделены жирным шрифтом.

Таблица 1

**Показатели свойств цемента и цементного камня с добавками глиниста на основе мергеля
в зависимости от температуры ее прокаливания и тонкости помола**

Температура прокаливания добавки, °С	Удельная поверхность добавки, м ² /кг	Показатели свойств				
		Нормальная густота	Средняя плотность кг/м ³ /%	Предел прочности при сжатии, МПа/%	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
1	2	3	4	5	6	7
I с добавкой 5 %						
400	250	27,3	2233/+1,6	48,5/-15	1,70	0,930
	500	27,7	2356/3,8	67,5/18	0,90	0,965
	800	28,1	2328/2,5	62,5/9	1,10	0,935
600	250	27,6	2325/2,4	57,5/03	1,05	0,940
	500	28,0	2281/0,5	50,0/-13	2,50	0,935
	800	28,3	2300/1,3	53,5/-7	1,10	0,935
800	250	27,9	2265/-0,2	70,0/22	2,00	0,940
	500	28,3	2255/-0,7	67,2/17	1,80	0,935
	800	28,7	2241/-1,3	66,7/16	1,75	0,925
II с добавкой 10 %						
400	250	28,2	2251/-0,8	47,6/-17	1,60	0,935
	500	28,6	2263/-0,3	67,0/17	0,85	0,960
	800	29,0	2341/3,1	63,5/11	1,10	0,945
600	250	28,5	2300/1,3	57,5/03	1,95	0,940
	500	28,9	2252/-0,8	47,2/-18	3,00	0,915
	800	29,3	2275/0,2	54,5/-5	1,15	0,930
800	250	29,1	2275/0,2	75,9/32	1,70	0,960
	500	29,3	2255/-0,7	61,1/7	1,95	0,930
	800	29,6	2232/-1,7	54,0/-6	2,20	0,920
III с добавкой 15 %						
400	250	28,4	2272/0,0	45,2/-21	2, 0	0,935
	500	29,0	2263/-0,3	63,2/10	0,88	0,950
	800	29,6	2318/2,1	60,0/5	1,10	0,945
600	250	29,0	2265/-0,2	46,1/-20	1,35	0,925
	500	29,6	2222/-2,1	42,5/-26	2,50	0,910
	800	30,0	2242/1,2	55,0/-4	1,25	0,935
800	250	29,4	2300/1,3	78,5/37	0,90	0,980
	500	29,9	2045/-9,9	55,5/-3	1,70	0,920
	800	30,4	2228/-1,8	44,5/-22	2,50	0,915
IV с добавкой 20 %						
400	250	29,0	2282/0,5	43,3/-24	2,20	0,915
	500	29,5	2356/3,8	55,5/-4	0,70	0,935
	800	30,4	2300/1,7	49,1/-14	1,00	0,920
600	250	29,6	2233/-1,6	42,5/-26	2,00	0,920
	500	30,0	2175/-4,1	40,0/-30	2,10	0,910
	800	30,5	2191/-3,4	49,1/-14	1,34	0,915
800	250	30,0	2275/0,2	64,2/12	1,60	0,950
	500	30,5	2241/-1,2	52,5/-8	1,90	0,920
	800	31,0	2238/-1,2	40,0/-30	2,10	0,910

Анализ данных исследований, приведенных в табл. 1, приводит к следующим заключениям.

Нормальная густота портландцемента прямо пропорционально возрастает с 27 до 27,4-31,2 % с повышением содержания добавок глинистых с 5 до 20 %, температуры их прокаливания с 400 до 800 °С и тонкости помола 250-800 м²/кг.

Из 36 разновидностей цементного камня с различным содержанием глинистых полученных прокаливанием глины при различных температурах и помолом до различной удельной поверхности имеют по сравнению с бездобавочным цементным камнем: повышенные среднюю плотность и предел прочности при сжатии – 36 %, коэффициент размягчения 69,4 %; пониженное водопоглощение 11,1 %.

Наибольшее повышение средней плотности (на 3,8 %) и пониженное водопоглощение по сравнению с бездобавочным имеют цементные камни с добавками 5 и 20 % глинистого, полученного прокаливанием мергеля при 400 °С и помолом до 500 м²/кг.

Пониженное водопоглощение и наиболее высокий коэффициент размягчения по сравнению с бездобавочным цементным камнем имеют цементные камни преимущественно с добавками 5-20 % глинистых, полученных прокаливанием при 400 °С и молотой до 500 м²/кг мергеля.

Наиболее высокие показатели прочности при сжатии на 32 и 37 % выше прочности бездобавочного цементного камня имели цементные камни с добавками, соответственно, 10 и 15 % глинистых, прокаленных при 800 °С и молотых до 250 м²/кг. Они же имели наиболее высокие коэффициенты размягчения – соответственно 0,96 и 0,98.

Показатели свойств цементного камня с добавками глинистых в сравнении с показателями свойств цементного камня с соответствующими добавками метаксаолина

В табл. 2 приведены результаты исследований влияния добавок МК в портландцемент на свойства цементного камня.

Таблица 2

Свойства цементного камня с добавками метаксаолина

Содержание добавки	Показатели свойств			
	Средняя плотность, кг/м ³ /%	Предел прочности при сжатии, Мпа	Водопоглощение %	Коэффициент размягчения
1	2	3	4	5
0	2270	57,3	1,00	0,920
5	2298	74,0	1,70	0,925
10	2254	62,9	1,80	0,960
15	2222	52,3	1,95	0,930
20	2221	50,7	3,00	0,920

Анализ данных, приведенных в табл. 2 показывает, что принятая при исследованиях разновидность МК приводит к повышению предела прочности при сжатии цементного камня при его добавки в цемент 5 % на 29,3 %, при содержании ее 10 % на 9,9 %. При дальнейшем увеличении добавки МК прочность при сжатии цементного камня снижается.

При введении добавок МК от 5 до 20 % водопоглощение цементного камня повышается, коэффициент размягчения его понижается с увеличением содержания добавки от 15 до 20 %, но его показатели при этом, однако не ниже, чем у бездобавочного цементного камня.

В таблице 3 приведены данные по определению разницы в показателях свойств цементного камня с добавками глинистых и метаксаолина.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, позволяет сделать следующие заключения. В графах 4 и 5 отличия по уровню показателей средней плотности и предела прочности при сжатии цементных камней с добавками глинистых и с добавками МК приведены в натуральном выражении (числитель) и в процентах (знаменатель). Положительным показателем отличается превышение показателя свойства цементного камня добавкой с глинистым по сравнению с соответствующим показателем свойства цементного камня соответствующей добавкой МК.

Из 36 разновидностей цементного камня с различным содержанием глинистых, полученных прокаливанием мергеля при различных температурах и помолем до различной удельной поверхности имеют, по сравнению с цементным камнем с соответствующим содержанием МК: повышенные – среднюю плотность – 66,7 % , предел прочности при сжатии – 30,6 % , коэффициент размягчения – 41,7 %; пониженное водопоглощение – 63,9 %.

Таблица 3

**Отличие показателей свойств цементного камня с добавками глинистых
от показателей свойств его с добавками метаксаолина
в зависимости от температуры прокаливания и тонкости помола глиниста**

Температура прокаливания °С	Удельная поверхность, м ² /кг	Показатели свойств			
		Средняя плотность, кг/м ³ /%	Предел прочности при сжатии, МПа/%	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
1	2	3	4	5	6
I с добавкой 5 %					
400	250	-65/2,8	-25,5/34	-	+0,05
	500	+58/2,5	-6,5/9	-0,80	+0,40
	800	+30/1,3	-11,5/16	-0,60	+0,10
600	250	+27/1,1	-6,5/9	+0,15	+0,35
	500	-17/0,7	-24,0/33	+0,80	+0,50
	800	+2/0,01	-18,5/25	-0,60	+0,10
800	250	-33/1,4	-4,0/5	+0,30	+0,15
	500	-43/1,9	-6,8/9	+0,10	+0,10
	800	-57/2,5	-7,3/9	+0,05	+0,00
II с добавкой 10 %					
400	250	+3/0,10	-15,3/24	-0,20	-0,25
	500	+9/0,40	+4,1/6	-0,95	+0,00
	800	+87/3,90	+0,6/1	-0,70	-0,15
600	250	+46/2,04	-4,4/9	+0,15	-0,20
	500	-2/0,09	+14,7/25	+1,20	-0,45
	800	+21/0,94	-8,4/13	-0,65	-0,30
800	250	+21/0,94	+13,0/21	+1,20	+0,00
	500	+1/0,04	-1,8/2,9	+0,15	-0,30
	800	-22/0,95	+8,9/14	-0,10	-0,40
III с добавкой 15 %					
400	250	+40/1,70	-7,1/14	+0,05	+0,05
	500	+31/1,38	+10,9/21	-1,09	+0,25
	800	+86/3,80	+7,7/15	-0,85	+0,15
600	250	+33/1,40	-6,2/12	-0,55	+0,05
	500	-10/0,50	-9,8/19	+0,55	-0,20
	800	+10/0,50	+2,7/5	-0,70	-0,10
800	250	+68/2,90	+26,2/50	+0,65	+0,50
	500	-1,87/8,40	+3,2/6	-0,05	-0,10
	800	-4/0,20	+10/15	-0,25	-0,15
IV с добавкой 20 %					
400	250	+61/2,70	-7,4/15	-0,20	-0,15
	500	+135/6,00	+4,8/9	-2,30	+0,00
	800	+79/3,60	-1,6/3	-2,00	-0,15
600	250	+11/0,50	-8,5/16	-1,66	-0,15
	500	-46/2,00	-10,7/21	-1,00	-0,25
	800	-30/1,30	-1,6/3	-0,90	-0,20
800	250	+54/2,40	+13,5/27	-0,90	+0,25
	500	+20/0,90	+1,8/4	-1,10	-0,15
	800	+17/0,80	-10,7/21	-1,40	-0,25

Добавка в портландцемент 5 % МК по сравнению с соответствующей добавкой глинистых, независимо от температуры их прокаливания и тонкости помола в пределах 250-800 м²/кг, приводит к более высокому повышению прочности при сжатии, чем с добавками глинистых. Однако добавки 10-20 % отдельных глинистых, полученных при определенных температурах прокаливания и молотых до определенных дисперсностей приводят к более высокой прочности цементного камня, чем соответствующие добавки МК. Например, добавка 10 % глинистого прокаливания при 800 °С и с удельной поверхностью 250 м²/кг приводит к получению цементного камня с прочностью при сжатии на 21 % выше, чем такая добавка МК, а 15 % такой же добавки обеспечивают получение цементного камня с прочностью на 50 % выше, чем аналогичная добавка МК.

Преобразование минерального состава мергеля при прокаливании и влияние ее добавок глинистого на минеральный состав и свойства цементного камня

В табл. 1 и 3 показано, что наиболее высокие показатели свойств отличаются у цементного камня с добавками, прокаленного при 800 °С, мергеля.

На рис. 3 приведена рентгенограмма мергеля, прокаленного при 800 °С.

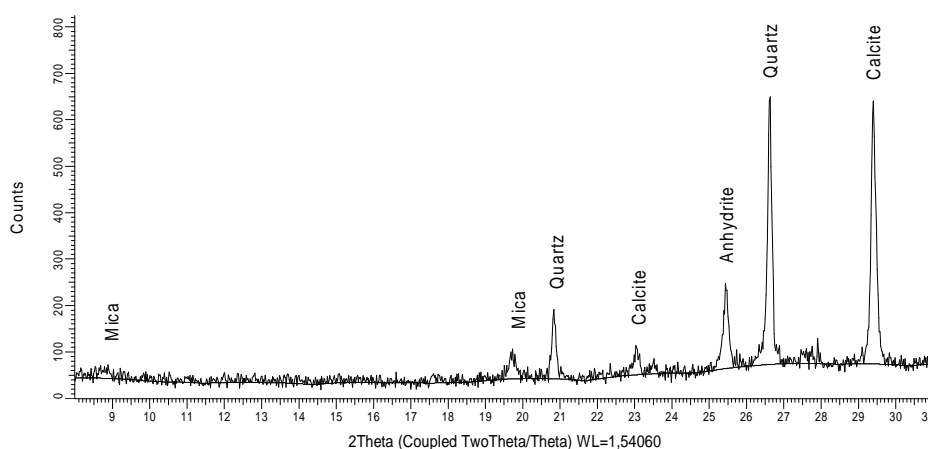


Рис. 3. Рентгенограмма и минеральный состав прокаленного при 800 °С мергеля

Сравнение минерального состава исходного (рис. 1) и прокаленного при 800 °С (рис. 3) мергеля показывает следующее. При прокаливании при 800 °С мергеля на ее рентгенограммах не фиксируются входящие в состав исходного мергеля: каолинит, монтмориллонит, хлорит, гипс и альбит.

Глинистые минералы дегидратируются. Гипс обезвоживается и преобразуется в ангидрит.

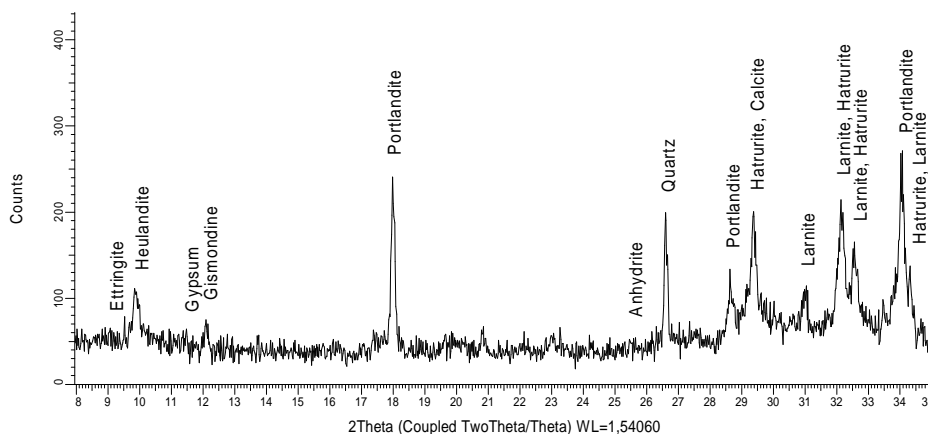


Рис. 4. Рентгенограмма и минеральный состав цементного камня с добавкой 15 %, прокаленного при 800 °С, мергеля

На рис. 4 приведена рентгенограмма цементного камня с добавкой 15 %, прокаленного при 800 °С, мергеля, у которого отличаются наиболее высокие показатели физико-технических свойств.

Сравнение рентгенограмм, приведенных на рис. 2 и рис. 4, показывает, что минеральный состав цементного камня при введении в портландцемент добавки, прокаленного при 800 °С, мергеля не отличается от минерального состава бездобавочного цементного камня. Разница в интенсивности пиков на рентгенограммах показывает изменение количественного содержания минералов, с чем связано в определенной мере изменение показателей свойств цементного камня.

Кроме того, на формирование свойств цементного камня с добавками глиниста на основе мергеля влияет образование гидрокарбоалюминатов кальция [29] и возможное образование твердых растворов между гидрокарбоалюминатом кальция и гидроксоалюминатом кальция состава $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [30].

Заключение

Добавки 5-20 % в портландцемент глинистов на основе мергеля с содержанием кальцита в 2 раза больше содержания глинистых минералов, полученных при определенных температурах прокаливания в диапазоне 400-800 °С и молотых до определенной тонкости помола в пределах 250-800 м²/кг позволяют: получать цементный камень с повышенными на 5-37 % прочностью при сжатии, на 0,2-3,8 % средней плотностью; повысить его коэффициент размягчения с 0,92 до 0,93-0,98 и понизить его водопоглощение с 1,0 до 0,9-0,7 %. Наиболее высокие показатели прочности при сжатии и коэффициента размягчения имеют цементные камни с добавками 10 и 15 % глинистов, прокаленных при 800 °С, и молотых до 250 м²/кг, в портландцемент.

Добавки 10-20 % отдельных глинистов, полученных при определенных температурах прокаливания и молотых до определенных удельных поверхностей, приводят к более высокой – до 20-50 % процентов прочности при сжатии цементного камня, чем аналогичные добавки метакеолина.

Повышенные показатели физико-технических свойств цементного камня с добавками определенных глинистов на основе мергеля связаны с возникновением в глинисте при прокаливании в результате твердофазных реакции примесей силикатов кальция, участвующих в формировании гидросиликатов кальция, и образования при гидратации цемента с добавками указанных глинистов гидрокарбоалюминатов и твердых растворов между гидрокарбоалюминатом кальция и гидроксоалюминатом кальция. Мергели по распространенности, количеству месторождений и запасов значительно превосходят каолиновые глины. Приведенные в настоящей работе результаты исследований показывают целесообразность производства и применения глинистов на основе мергелей как эффективных пуццолановых добавок для портландцемента, извести и строительных композитов на их основе.

Список библиографических ссылок

1. Ludwig H.-M. CO₂ – arme Zement furnachhaltige Betone // Weimar Deutschland. Ibausil. 16-19 September 2015. Band 2. P. 7–32.
2. 1st International Conference on Calcined Clays for sustainable Concrete : Proceedings, Losanna, 2015. 207 p.
3. Брыков А. С. Метакеолин // Цемент и его применение. 2012. № 4. С. 36–41.
4. Concrete Construction Engineering Handbook : CRC Press, 2008. 1586 p.
5. Siddigye R., Klaus I. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete // Applied Clay Science. 2009. Vol. 43. № 3-4. P. 392–400.
6. Tironi A., Castellano C. C., Bonavetti V. L., Trezza M. A., Scian A. N., Irassar F. F. Kaolinite calcined clay – Portland cement system: Hydration and properties // Construction and Building Materials. August 2014. Vol. 64. P. 215–221.
7. Castello L. R., Hernandez H. J. F., Scrivener K. L., Antonic M. Evolution of calcined clay soils as supplementary cementitious materials : Proceedings of the XIII International

- Congress of the chemistry of cement / Institute de Ciencias de la Construction «Eduardo torroja». Madrid, 2011. P. 117.
8. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р., Гайфуллин А. Р. Влияние добавок и в портландцемент полиминеральной глины на свойства цементного камня // Техника и технология силикатов. 2015. Т. 22. № 2. С. 2–5.
 9. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р., Гайфуллин А. Р. Свойства цементного камня с добавками глиниста // Строительные материалы. 2015. № 5. С. 24–26.
 10. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р., Гайфуллин А. Р., Стоянов О. В. Глинистые пуццоланы. Часть 2. Исследование пуццоланической эффективности глин в зависимости от присутствия и содержания в них каолинита // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 1. С. 80–84.
 11. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р., Гайфуллин А. Р. Влияние добавок в портландцемент прокаленной и молотой полиминеральной глины на прочность цементного камня // Цемент и его применение. 2015. № 2. С. 141–144.
 12. Тимашев В. В., Колбасов В. М. Свойства цементов с карбонатными добавками // Цемент. 1981. № 10. С. 10–12.
 13. Dhir R. K., Limbachiya M. C., McCarthy M. Y., Chaipanich A. Evolution of Portland Limestone cements for use in concrete construction // Materials and structures. 2007. Vol. 40. Issue 5. P. 459–473.
 14. Trümer A., Ludwig H.-M. Special durability issues of concretes made with composite cements containing clays : Ibausil / Weimar Deutschland. Weimar, 16-19 September 2015. Band I. P. 0627–0634.
 15. Бреслер А. Б., Руднева Г. А., Хари́ф С. Л., Нефедов А. С. Свойства тонкодисперсного вяжущего с известковым наполнителем // Цемент и его строительно-технические свойства. 1999. Вып. 100. С. 15–19.
 16. Rakhimova N. R., Rakhimov R. Z., Naumkina N. I., Khuzin A. F., Osin Y. N. Influence of limestone content, fineness, and composition on the properties and microstructure of alkali-activated slag cement // Cement and Concrete Composites. 2016. 72 (9). P. 268–274.
 17. Рахимова Н. Р., Рахимов Р. З. Влияние химико-минералогического состава добавок известняка на свойства композиционного шлакощелочного вяжущего // Известия вузов. Строительство. 2016. № 1 (685). С. 14–23.
 18. Schönc S., Dienemanin W., Wagner F. Portland-dolomite cement as alternative to Portland-limestone cement : XIII International congress on the chemistry of cement / Abstracts and Proceeding. Madrid, 3-8 July 2011. P. 44.
 19. Nocun-Wczelik W., Szybilsky M., Zuqaj E. Hydration of Portland cement with Dolomite : Proc XIV International congress on the chemistry of cement. Beijing, China. 13-16 October 2015. P. 320.
 20. Antoni M. Rossen I., Scrivener K., Castello R., Alujas Diaz A., Martirena I. Investigation of cement substitution by combined addition of calcined clays and limestone : XIII ICCS International congress on the chemistry of cement / Abstracts and Proceeding. Madrid, 3-8 July 2011. P. 44.
 21. Antoni M. Rossen I., Martirena I., Scrivener K. Cement substitution by a combined of metakaolin and limestone // Cement and Concrete Research. 2012. № 42. P. 1579–1589.
 22. Vance K., Aguayo M., Oey I., Sant G., Neithalath N. Hydration and strength development in ternary Portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin // Cement and Concrete Composite. 2013. 39. P. 93–103.
 23. Стенберг М., Херфорт Д., Поульсен С. Л., Скибстед И., Дамфорт И. С. Композиционный цемент на основе портландцемента, известняка и прокаленной глин // Цемент и его применение. 2014. № 5. С. 44–49.
 24. Tironi A., Scian A. N., Irassar E. F. Hydration of cements elaborated with limestone filler proceedings calcined kaolinic clay : XIV International congress on the chemistry of cement. Beijing, China. 13-16 October 2015. Vol. II. P. 703.
 25. Berries S. S., Favier A., Domingez E. R., Machado I. R., Heierli U., Scrivenet K., Hernandez F. M., Habert G. Assessing the environmental calcined clay cement in Cuba // Journal of cleaner Production. 124 (2016). P. 361–369.

26. Kunther W., Dai Z., Skibsted J. Thermodynamic modeling hydrated white Portland cement metakaolin – limestone blends utilizing hydration kinetics from 29 si MASNMR Spectroscopy // Cement and Concrete Research. 2016. 86. P. 29–41.
27. Ostnor T. A., Justnes H., Rudolfen S. R. Strength development and durability of mortar with calcined material // Advances in Cement Research. 2014. 26. P. 344–252.
28. Danner T., Justness H., Norden G., Osfnor T. Fertility of calcined clay marl as alternative pozzolan : Proceedings of the 1st International Conference for sustainable Concrete. 2015. Vol. 10. P. 67–74.
29. Воробьев А. А. Бетоны и растворы с карбонатными микронаполнителями // Обзорная информация. М. : ВНИИНТПИ, 2000. 33 с.
30. Козлова В. К., Маноха А. М., Скакун В. П., Малова Е. Ю., Божек Е. В. Особенности состава продуктов гидратации композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками // Цемент и его применение. 2014. № 4. С. 102–105.

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

Morozov V.P. – doctor of geologo-mineralogical science, professor

E-mail: Vladimir.Morozov@kpfu.ru

Kazan (Volga region) Federal University

The organization address: 420008, Russia, Kazan, Kremlyovskaya st., 18

Effect of thermally activated marl additives on the properties of cement stone

Abstract

Problem statement. The increasing volumes of world production of Portland cement and the requirements to reduce CO₂ emissions at the same time led to the need to increase the volume of mineral additives to it. Nowadays the promising source of raw materials for the production of supplementary cementitious materials is ubiquitous and unlimited reserves of polymineral clays.

Results. The aim of this work was to study the effectiveness of marl additives in Portland cement, thermally activated at various temperatures and ground to a different specific surface. The results of the investigations made it possible to establish the effect of additives in Portland cement of calcined and ground marl on the normal density, density, strength, water absorption and the coefficient of softening of the cement stone. It has been established that additions to Portland cement of 10-20 % calcined at certain temperatures at 400-800 °C and ground to certain specific marl surfaces up to 250-800 m²/kg lead to a higher to 20-50 % compressive strength of cement stone than similar metakaolin additives.

Conclusions. The scientific and practical significance of the results of the work for building materials and building industry is to establish the effectiveness of replacing scarce mineral additives in Portland cement with additives based on a non-deficient marl.

Keywords: cement, mineral additive, metakaolin, calcination temperature, specific surface area, mineral composition, density, compressive strength, water adsorption, water resistance.

References

1. Ludwig H.-M. CO₂ – arme Zement furnachhaltige Betone // Weimar Deutschland. Ibausil. 16–19 September 2015. Band 2. P. 7–32.
2. 1st International Conference on Calcined Clays for sustainable Concrete : Proceedings, Losanna, 2015. 207 p.

3. Brykov A. S. Metakaolin // Tsement i yego primeneniye. 2012. № 4. P. 36–41.
4. Concrete Construction Engineering Handbook. Nawy. CRC Press., 2008. 1586 p.
5. Siddigye R., Klaus I. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete // Applied Clay Science. 2009. Vol. 43. № 3-4. P. 392–400.
6. Tironi A., Castellano C. C., Bonavetti V. L., Trezza M. A., Scian A. N., Irassar F. F. Kaolinite calcined clay – Portland cement system: Hydration and properties // Construction and Building Materials. August 2014. Vol. 64. P. 215–221.
7. Castello L. R., Hernandez H. J. F., Scrivener K. L., Antonic M. Evolution of calcined clay soils as supplementary cementitious materials : Proceedings of the XIII International Congress of the chemistry of cement / Institute de Ciencias de la Construction «Eduardo torroja». Madrid, 2011. P. 117.
8. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., Gayfullin A. R. The effect of additives in the Portland cement of polymineral clay on the properties of cement stone // Tekhnika i tekhnologiya silikatov. 2015. T. 22. № 2. P. 2–5.
9. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., Gayfullin A. R. Properties of cement stone with additions of clay // Stroitelnyye materialy. 2015. № 5. P. 24–26.
10. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., Gayfullin A. R., Stoyanov O. V. Clay pozzolans. Part 2. Investigation of the pozzolanic efficiency of clays depending on the presence and content of kaolinite in them // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2016. T. 19. № 1. P. 80–84.
11. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., Gayfullin A. R. Effect of additives in Portland cement calcined and ground polymineral clay on the strength of cement stone // Tsement i yego primeneniye. 2015. № 2. P. 141–144.
12. Timashev V. V., Kolbasov V. M. Properties of Cements with Carbonate Additives // Cement. 1981. № 10. P. 10–12.
13. Dhir R. K., Limbachiya M. C., McCarthy M. Y., Chaipanich A. Evolution of Portland Limestone cements for use in concrete construction // Materials and structures. 2007. Vol. 40. Issue 5. P. 459–473.
14. Trümer A., Ludwig H.-M. Special durability issues of concretes made with composite cements containing clays : Ibausil / Weimar Deutschland. Weimar, 16-19 September 2015. Band I. P. 0627–0634.
15. Bresler A. B., Rudneva G. A., Kharif S. L., Nefedov A. S. Properties of fine binder with lime filler // Tsement i ego stroitelno-tekhnicheskiye svoystva. 1999. V. 100. P. 15–19.
16. Rakhimova N. R., Rakhimov R. Z., Naumkina N. I., Khuzin A. F., Osin Y. N. Influence of limestone content, fineness, and composition on the properties and microstructure of alkali-activated slag cement // Cement and Concrete Composites. 2016. 72 (9). P. 268–274.
17. Rakhimova N. R., Rakhimov R. Z. The influence of the chemical and mineralogical composition of limestone additives on the properties of the composite slag-alkali binder // Izvestiya vuzov. Stroitelstvo. 2016. № 1 (685). P. 14–23.
18. Schönc S., Dienemanin W., Wagner F. Portland-dolomite cement as alternative to Portland-limestone cement : XIII International congress on the chemistry of cement / Abstracts and Proceeding. Madrid, 3-8 July 2011. P. 44.
19. Nocun-Wczelik W., Szybilsky M., Zuqaj E. Hydration of Portland cement with Dolomite : Proc XIV International congress on the chemistry of cement. Beijing, China. 13-16 October 2015. P. 320.
20. Antoni M., Rossen I., Scrivener K., Castello R., Alujas Diaz A., Martirena I. Investigation of cement substitution by combined addition of calcined clays and limestone : XIII ICCI International congress on the chemistry of cement. / Abstracts and Proceeding. Madrid, 3–8 July 2011. P. 44.
21. Antoni M., Rossen I., Martirena I., Scrivener K. Cement substitution by a combined of metakaolin and limestone // Cement and Concrete Research. 2012. № 42. P. 1579–1589.
22. Vance K., Aguayo M., Oey I., Sant G., Neithalath N. Hydration and strength development in ternary Portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin // Cement and Concrete Composite. 2013. № 39. P. 93–103.

23. Stenberg M., Kherfort D., Poulsen S. L., Skibsted I., Damfort I.S. Composite cement based on Portland cement, limestone and calcined clay // *Tsement i yego primeneniye*. 2014. № 5. P. 44–49.
24. Tironi A., Scian A. N., Irassar E. F. Hydration of cements elaborated with limestone filler proceedings calcined kaolinitic clay : XIV International congress on the chemistry of cement. Beijing, China. 13-16 October 2015. Vol. II. P. 703.
25. Berries S. S., Favier A., Domingez E. R., Machado I. R., Heierli U., Scrivenet K., Hernandez F. M., Habert G. Assessing the environmental calcined clay cement in Cuba // *Journal of cleaner Production*. 124 (2016). P. 361–369.
26. Kunther W., Dai Z., Skibsted J. Thermodynamic modeling hydrated whity Portland cement metakaolin – limestone blends utilizing hydration kinetics from 29 si MASNMR Specfroscopy // *Cement and Concrete Research*. 2016. № 86. P. 29–41.
27. Ostnor T. A., Justnes H., Rudolfen S. R. Strength development and durability of mortar with calcined material // *Advancec in Cement Research*. 2014. № 26. P. 344–252.
28. Danner T., Justness H., Norden G., Osfnor T. Fearbility of calcined clay mart as alternative pozzolan : Proceedings of the 1st International Conference for sustainable Concrete. Vol. 10. P. 67–74.
29. Vorobyev A. A. Concretes and solutions with carbonate microfillers. M. : VNIINTPI, 2000. 33 p.
30. Kozlova V. K. Manokha A. M., Skakun V. P., Malova Ye. Yu., Bozhhek Ye. V. Features of the composition of hydration products of composite portland cement with carbonate-containing additives // *Tsement i yego primeneniye*. 2014. № 4. P. 102–105.