УДК 666.94.9

Рахимов Равиль Зуфарович

доктор технических наук, профессор

E-mail: rahimov@kgasu.ru Рахимова Наиля Равилевна

доктор технических наук, профессор

E-mail: rahimova.07@list.ru

Гайфуллин Альберт Ринатович кандидат технических наук, доцент

E-mail: 447044@list.ru

Бикмухаметов Артур Рустэмович

аспирант

E-mail: alfbot@mail.ru

Казанский Государственный Архитектурно-строительный университет

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

Морозов Владимир Петрович

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 состава и температуры прокаливания добавок каолиновой и полиминеральной глины в портландцемент на свойства цементного камня

Аннотация

Постановка задачи. Цель исследования – выявить особенности влияния добавок в портландцемент глин различного состава и температуры прокаливания на свойства цементного камня.

Pезультаты. В данной работе приведены результаты исследований влияния состава и температуры прокаливания добавок глин, молотых до 250 м²/кг, на свойства цементного камня. Наиболее значительное повышение показателей свойств цементного камня достигается при введении добавок глинитов каолиновой глины, полученных термоактивацией при температурах 300 и 600 0 C, а добавок глинитов полиминеральной безкаолинитовой глины, полученной термоактивацией при температуре 400 0 C.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли заключается в том, что они позволяют сделать вывод о возможности производства экономически и технически эффективных добавок в портландцемент на основе распространенного глинистого сырья при относительно невысоких энергозатратах на их термоактивацию и помол.

Ключевые слова: портландцемент, добавка, глина, состав, прокаливание, температура, содержание, прочность, цементный камень, средняя плотность.

Введение

Введение тонкомолотых минеральных добавок — одно из направлений решения проблем ресурсо- энергосбережения и экологии в производстве минеральных вяжущих веществ и материалов на их основе [1-4]. Ожидаемое к 2050-му году производство цемента до 5-6 млрд. т [2, 5] и возрастающие требования сокращения эмиссии СО₂ связаны с необходимостью расширения применения объемов и номенклатуры минеральных добавок. Наиболее распространенным, доступным и экологически эффективным в настоящее время и в перспективе расширения объемов производства минеральных добавок является глинистое сырье — различные разновидности глин [6, 7]. Термоактивированные глины с древних времен применялись в качестве минеральных добавок в минеральные вяжущие и материалы на их основе [8, 9]. Наряду с ними для этого стали применяться и получили преимущественное распространение природные пуццоланы — опока, трепел, туф, вулканический пепел, пемза, диатомит, трасс и техногенные продукты — металлургические шлаки и топливные шлаки и золы. Однако неравномерное распределение и запасы месторождений по странам и регионам

источников природных пуццоланов и образования техногенного сырья для использования их в качестве минеральных добавок в последние десятилетия заставили науку и производство направить усилия на исследования эффективности производства и применения глинистого сырья для получения минеральных добавок к вяжущим веществам [6, 10, 11]. Наибольшее распространение исследований и применения из термоактивированных глинистых материалов в настоящее время получил метакаолин - продукт прокаливания каолиновых глин [12, 13]. Метакаолин, несмотря на подтвержденную эффективность, не может производиться в достаточных объемах как пуццолановая добавка для цементов в связи с ограниченностью месторождений и запасов во многих, включая Российскую Федерацию [14], странах и регионах, и высокой потребностью в них в других отраслях, а также высокой стоимостью. Кроме того, отдельными исследованиями [15-18] установлено, что широко распространенные и неограниченные по запасам полиминеральные, в том числе и малокаолинитовые и безкаолинитовые глины, термоактивированные при определенных температурах и даже меньшей удельной поверхности, чем метакаолин, не уступают ему по эффективности в качестве минеральных добавок в портландцемент. Ниже приведены результаты сравнительных исследований влияния на свойства цемента и цементного камня содержания добавок, активированных при различных температурах каолиновой глины и полиминеральной безкаолиновой глины.

Материалы для исследования

а) Портландцемент. Для определения пуццолановой активности термоактивированных глин использовался портландцемент ЦЕМ I.

Химический состав цемента, масс, %:

CaO-63,00; SiO₂-20,50; Al₂O₃-4,50; Fe₂O₃-4,50; SO₃-3,00.

Минералогический состав цемента:

C₃S-67,00; C₂S-11,00; C₃A-4,00; C₄AF-15,00.

Показатели портландцемента:

- удельная поверхность (cm^2/Γ) 345,00;
- насыпная плотность $(\Gamma/\pi) 1000,00;$
- нормальная густота (%) 27;
- начало / конец схватывания (мин) 170/250.
- б) Характеристика глин. При исследованиях приняты глины:
- Нижне-Увельская (НУГ) Челябинская область;
- Сарай-Чекурчинская (СЧГ) Республика Татарстан.

В табл. 1-2 приведены химический и минеральный составы указанных выше глин.

Таблица 1 Химический состав принятых при исследовании глин

	Trimin teernin everab iipinintibix iipin neestegobannin tsiinii															
I		Разновидность глины		Содержание в % на абсолютно сухую навеску						навеску						
	№ п/п		H ₂ O	${ m SiO}_2$	Al_2O_3	Fe_2O_3	${\rm TiO}_2$	CaO	$M_{\rm gO}$	MnO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO ₃ /S	ппп	Сумма
	1	НУГ	0,66	66,79	20,75	1,63	0,98	0,62	0,41	0,04	<0,3	9,65	0,08	0,13	1,7	99,73
	2	СЧГ	3,41	68,52	13,42	6,18	0,86	1,33	1,66	0,1	1,2	1,82	0,09	<0,05	4,62	99,8

Таблица 2

№ п/п	Разновидность глины	Кварц	Каолинит	Слюда	Ортоклаз	Плагиоклаз	Смешанно- слоистый глинистый минерал	Хлорит
1	НУГ	33	62	4	-	1	-	-
2	СЧГ	28	-	10	7	8	40	4

В СЧГ смешанно-слоистый разбухающий минерал имеет 40 % неразбухающих слоев. Расчет приведен на 100 % кристаллической фазы без учета возможного содержания рентгеноаморфной составляющей. Рентгенофазовый анализ (РФА) глин проведен с использованием дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker. НУГ представляет собой каолиновую глину. СЧГ – полиминеральная глина без каолинита.

На рис. 1-2 приведены кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) глин НУГ и СЧГ.

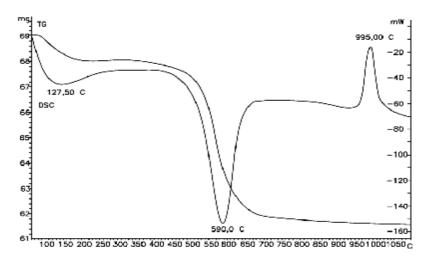


Рис. 1. Кривые ДТА Нижне-Увельской глины (иллюстрация авторов)

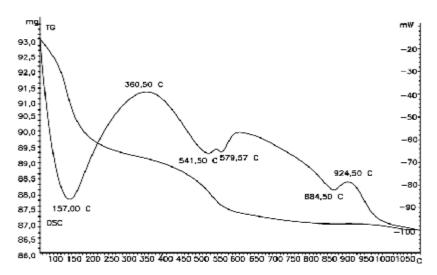


Рис. 2. Кривые ДТА Сарай-Чекурчинской глины (иллюстрация авторов)

Приготовление образцов для испытаний и методы исследований

- а) Предварительная подготовка добавок глин: глины подвергались термической обработке при температурах 100, 300, 400, 600 и 800 $^{0}\mathrm{C}$ до достижения постоянной массы, охлаждались до нормальной температуры. Помол производился с использованием лабораторной планетарной мельницы МПЛ-1 до удельной поверхности 250 м 2 /кг.
- б) Образцы цементного камня на основе портландцемента без добавок и с добавками 5, 10, 15 и 20 % по массе глинитов изготавливались из теста нормальной густоты размерами $20\times20\times20$ мм.

Образцы выдерживались в течение 24 часов в нормально-влажностных условиях, затем подвергались тепловлажностной обработке в пропарочной камере по режиму: 4 часа подогрев до $85\,^{\circ}$ C, изотермическая выдержка 6 часов, 3 часа охлаждение до $35\text{-}40\,^{\circ}$ C.

Термообработка глин производилась по режиму: подогрев со скоростью 3 0 С/мин, изотермическая выдержка до достижения постоянной массы, охлаждение в, отключенных из электросети, сушильной камере и печах до нормальной температуры.

- в) Контрольные показатели свойств и методы испытаний:
- исследования проводились с определением изменения свойств цементного теста и камня нормальной густоты, средней плотности, прочности, водостойкости и водопоглощения;
- прочность цементного камня контролировалась по их показателям испытания на сжатие;
- водостойкость определялась по изменению коэффициента размягчения образцов по соотношению показателей их прочности при сжатии в насыщенном водой и в сухом состоянии:
- водопоглощение образцов определялось по приросту их массы после выдержки в воде при температуре $20\text{-}22~^{0}\mathrm{C}$ до полного насыщения, в процентах к их массе до погружения в воду.

Каждый показатель определялся по результатам испытаний 6-ти образцов.

Показатели физико-механических свойств цементного камня с добавками глинитов в сравнении с соответствующими показателями цементного камня без добавок

В табл. 3-4 приведены показатели свойств бездобавочного цемента и цементного камня и с добавками термообработанных глин.

Таблица 3 Показатели свойств цемента и цементного камня с добавками НУГ

	Показатели свойств								
Количество	Hamaraway	Средняя Предел		Dawarana	I/ 4 4				
добавки, %	Нормальная	плотность	прочности при	Водопоглощение,	Коэффициент				
	густота, %	кг/м ³	сжатии, МПа	%	размягчения				
1	2	3	4	5	6				
Без добавок									
-	26,0	2270	57,3	1,0	0,92				
НУГ, высушенная при 100 °C									
5	26,7	2198	59.5	4,0	0,90				
10	27,2	2160	62,3	4,0	0,86				
15	27,6	2100	42,3	6,0	0,84				
20	27,9	2100	40,0	8,0	0,84				
		НУГ, про	каленная при 300°	C					
5	27,0	2383	76,5	1,61	0,96				
10	27,3	2355	75,5	1,63	0,96				
15	27,5	2318	71,1	1,71	0,94				
20	28,8	2271	56,1	1,93	0,93				
		НУГ, про	каленная при 400°	C					
5	27,3	2234	68,0	2,0	0,95				
10	27,5	2231	70,9	2,1	0,95				
15	27,8	2222	59,4	2,3	0,94				
20	28,1	2180	46,0	2,9	0,92				
		НУГ, про	каленная при 600°	C					
5	27,3	2259	81,5	1,21	0,96				
10	27,6	2264	87,6	1,32	0,96				
15	27,8	2266	78,6	1,47	0,94				
20	28,2	2177	66,6	2,50	0,94				
НУГ, прокаленная при 800 °C									
5	27,5	2222	72,3	1,11	0,95				
10	27,8	2200	76,5	1,19	0,94				
15	28,1	2178	69,2	1,32	0,92				
20	28,6	2178	55,8	2,20	0,92				

Примечание: жирным шрифтом выделены показатели, показатели которых превышают свойства цементного камня без добавок.

Таблица 4 Показатели свойств цемента и цементного камня с добавками СЧГ

	Показатели свойств								
Количество добавки, %	Нормальная густота, %	Средняя плотность кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения				
1	2	3	4	5	6				
Без добавок									
-	26,0	2270	57,3	1,0	0,92				
СЧГ, высушенная при 100 °C									
5	26,3	2250	54,3	3,2	0,92				
10	26,6	2222	51,7	3,4	0,92				
15	27,0	2165	49,3	3,6	0,92				
20	27,5	2165	42,0	4,0	0,87				
		СЧГ, прок	аленная при 300 °C	2					
5	26,5	2315	60,0	2,4	0,95				
10	26,7	2311	58,0	2,4	0,95				
15	26,9	2305	50,0	2,6	0,91				
20	27,2	2300	43,5	2,9	0,93				
		СЧГ, прок	аленная при 400 °C	C					
5	26,7	2340	83,2	2,00	0,97				
10	27,0	2335	79,0	2,23	0,975				
15	27,3	2310	70,1	2,25	0,975				
20	28,1	2298	64,1	2,01	0,96				
		СЧГ, прок	аленная при 600 °C	2					
5	26,9	2295	64,5	1,1	0,94				
10	27,1	2290	63,5	1,2	0,94				
15	27,5	2260	60,1	1,1	0,93				
20	28,2	2260	56,1	1,0	0,92				
СЧГ, прокаленная при 800 °C									
5	27,1	2320	74,1	1,8	0,95				
10	27,4	2315	70,5	1,8	0,96				
15	27,8	2230	68,1	1,85	0,96				
20	28,3	2290	60,1	1,85	0,96				

Примечание: жирным шрифтом выделены показатели, превышающие показатели свойств бездобавочного цементного камня.

Анализ приведенных в табл. 3-4 данных показал, что подвергнутые сушке при $100~^{\circ}$ С добавки 5-10~% НУГ в цемент не снизили прочность при сжатии цементного камня, а добавки 15-20~% снизили ее более, чем на 20~%; добавки 5-20~% снизили плотность цементного камня на 3-6~%, коэффициент размягчения — до 0,9-0,84~и повысили его водопоглощение на 4-8~%.

Подвергнуты сушке при $100~^{0}$ С: добавки 5-15 % СЧГ не повлияли на водостойкость цементного камня; добавки 5-20 % СЧГ менее значительно, чем аналогичные добавки НУГ, снизили среднюю плотность, увеличили водопоглощение и более значительно снизили прочность цементного камня.

Термоактивированные при $300~^{0}$ С: добавки 5-15~% НУГ повысили среднюю плотность цементного камня на 2,0-5,0~%, водопоглощение до 1,6-1,7~%, предел прочности при сжатии на 23,0-33,0~%, коэффициент размягчения с 0,92 до 0,94-0,96.

Термоактивированные при 300 0 С: добавки 5-10 % СЧГ незначительно повысили прочность цементного камня; добавки 5,0-20,0 % повысили среднюю плотность на 2,0-3,0 %, водопоглощение с 1,0 % до 2,4-2,9 %, коэффициент размягчения — с 0,92 до 0,93-0,96; добавки 15-20 % снизили прочность при сжатии на 12-25 %.

Термоактивированные при $400\,^{\circ}$ С: добавки 5-15 % НУГ повысили прочность цементного камня на 3,5-20,0 %, водопоглощение до 2,0-2,3 %, коэффициент размягчения до 0,94-0,95; добавки 5-20 % снизили среднюю плотность на 2,0 %; добавка 20 % НУГ снизила прочность на 20 %.

Термоактивированные при 400 0 С: добавки 5-20 % СЧГ повысили прочность цементного камня на 11,8-43,4 %, водопоглощение до 2,0-2,25 %, коэффициент размягчения до 0,96-0,975, среднюю плотность на 0,70-3,1 %.

Термоактивированные при 600 0 С: добавки 5-20 % НУГ повысили прочность цементного камня на 49,1-16,2 %, водопоглощение до 1,21-2,50 %, коэффициент размягчения до 0,94-0,96 и понизили среднюю плотность на 0,2-4 %.

Термоактивированные при $600\,^{\circ}$ С: добавки $5\text{-}20\,\%$ СЧГ повысили прочность цементного камня на $12\text{-}0.2\,\%$, водопоглощение до $1.0\text{-}1.2\,\%$, коэффициент размягчения до 0.93-0.94, незначительно повлияли на его среднюю плотность.

Термоактивированные при $800~^{0}$ С: добавки 5-15~% НУГ повысили прочность цементного камня на 33,5-20~%, водопоглощение до 1,11-1,32~%, коэффициент размягчения размягчения до 0,92-0,95 и снизили среднюю плотность на 2-4~%.

Термоактивированные при $800~^{\circ}$ C: добавки 5-20 % СЧГ повысили прочность цементного камня на 5-29 %, среднюю плотность на 0,9-2,0 %, водопоглощение до 1,80-1,85 % и коэффициент размягчения до 0,95-0,96.

Добавки НУГ, прокаленной при 600 0 С, приводят к более высоким показателям свойств цементного камня, чем прокаленных при температурах 300 0 С, 400 0 С и 800 0 С; добавки, прокаленной при 300 0 С, приводят к более высоким показателям свойств цементного камня, чем прокаленной при температуре 400 0 С.

Добавки СЧГ, прокаленной при $400\,^{0}$ С, обеспечивают более высокие показатели свойств цементного камня, чем прокаленные при температурах $300\,^{0}$ С, $600\,^{0}$ С и $800\,^{0}$ С.

Добавки СЧГ, прокаленной при $400\,^{0}$ С и $800\,^{0}$ С обеспечивают более высокие показатели свойств цементного камня, чем добавки НУГ, прокаленной при этих же температурах.

Добавки НУГ, прокаленных при 600 °C обеспечивают более высокие показатели свойств цементного камня, чем добавки СЧГ, прокаленной при этой же температуре.

Заключение

Добавки 5-20 % глинитов каолиновой и полиминеральной безкаолинитовой глины, полученные активацией при температурах $300-800~^{0}$ С и молотые до $250~^{2}$ Кг, приводят, в большинстве случаев, к более высоким показателям свойств цементного камня по сравнению с показателями свойств цементного камня без добавок. Добавки глинитов полиминеральной безкаолинитовой глины, полученные активацией при определенных температурах, обеспечивают большее повышение показателей свойств цементного камня, чем аналогичное количество добавки глинитов каолиновой глины, полученные активацией при таких же температурах.

Эффективность влияния добавок глинитов каолиновой и полиминеральной безкаолинитовой глины на повышение свойств цементного камня не прямо пропорционально повышению их объемов от 5 до 20~% и температурам их активации от $300-800~^{\circ}$ C.

Наиболее значительное повышение показателей свойств цементного камня достигается при введении добавок глинитов каолиновой глины, полученных термоактивацией при температурах $300\,\mathrm{u}\,600\,^{0}\mathrm{C}$, а добавок глинитов полиминеральной безкаолинитовой глины, полученной термоактивацией при температуре $400\,^{0}\mathrm{C}$. Это позволяет сделать вывод о возможности производства технически и экономически эффективных добавок в портландцемент на основе распространённого глинистого сырья при относительно невысоких энергетических затратах на их термоактивацию и помол.

Список библиографических ссылок

- 1. Ramachandran V. S. Concrete Admixtures Handbook. 2nd Ed. N-Y.: William Andrew, 1999. 964 p.
- 2. Ludwig H. M. CO₂-arme Zemente furnachhaltige Betone : Jbausil / Weimar. Deutschland, 2015. Band 2. P. 7–32.
- 3. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р. Строительство и строительные материалы прошлого, настоящего и будущего // Строительные материалы. 2013. № 1. С. 124–128.

- 4. Халиуллин М. И., Нуриев М. И. Исследование влияния добавки термоактивированной Сарай-Чекурчинской глины на свойства композиционного гипсового вяжущего // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона. 2016. № 7. С. 100–104.
- 5. Рахимов Р. 3., Рахимова Н. Р. Осенний марафон строительного материаловедения // Архитектура и строительство. 2016. № 2. С. 137–141.
- 6. Proceedings: proc. I International Conference on Calcined Glays for Sustainable Concrete, Losanna, 2015. 597 p.
- 7. Taylor-Lange S. C., Lamon E. L., Riding K. A., Juenger M. C. Calcied Kaolinite-bentonite clay blends as supplementary cementations materials // Applied clay scince. 2015. Vol. 108. P. 30–36.
- 8. Витрувий М. Десять книг об архитектуре. М.: Архитектура-С, 2006. 326 с.
- 9. Значко-Яворский И. Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времён до середины XIX века. М.: АН СССР, 1963. 453 с.
- 10. Castello L. R., Hemandes H. J. F., Scrivener K. L., Antonic M. Evolution of calcined clay soils as supplementary cementitious materials: proc. of a XII International Congress of the chemistry of cement / Instituto de Ciencias de la Construction «Eduardo torroja». Madrid, 2011. P. 117.
- 11. Proceedings: proc. XIV International Congress on the chemistry of cement, Beijing, China, 2015. Vol. 1. 704 p.
- 12. Брыков А. С. Метакаолин // Цемент и его применение. 2012. № 4. С. 36–41.
- 13. Rashab A. M. Metakaolin as cementious material: History, scours, production and composition. A comprehensive overview // Construction and Building Materials. 2013. Vol. 41. P. 303–318.
- 14. Горбачёв Б. Ю. Состояние и перспективы развития в Российской Федерации сырьевой базы каолина: мат. Международной научно-практической конференции «Промышленные минералы: проблемы прогноза, поисков и инновационные технологии освоения месторождений» / ЗАО «Издательский дом Казанская недвижимость». Казань, 2015. С. 111–114.
- 15. Tironi A., Trezza M., Scian A., Irassar E. Assessment of pozzolanic activity different calcined clay // Cement and Concrete Composites. 2013. Vol. 37. P. 319–327.
- 16. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р., Гайфуллин А. Р. Влияние добавок в портландцемент прокаленной и молотой глины с содержанием 40 % каолинита на прочность цементного камня // Архитектура и строительство. 2015. № 2. С. 129–131.
- 17. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., Gaifullin A. R. Influence of the addition of dispersed fine polymineral calcined glay on the properties Portland cement paste // Advances in Cement Research. 2017. № 1. P. 21–32.
- 18. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р., Гайфуллин А. Р., Морозов В. П. Влияние добавок в портландцемент термоактивированного суглинка на свойства цементного камня // Материаловедение. 2017. № 6. С. 95–101.

Rakhimov Ravil Zufarovich

doctor of technical sciences, professor

E-mail: rahimov@kgasu.ru Rakhimova Nailia Ravilevna

doctor of technical sciences, professor

E-mail: rahimo<u>va.07@list.ru</u> **Gaifullin Albert Rinatovich**

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: 447044@list.ru

Bikmukhametov Artur Rustemovich

post-graduate student E-mail: alfbot@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Morozov Vladimir Petrovich

doctor of geologo-mineralogical sciences, professor

E-mail: vladimir.morozov@kpfu.ru

Kazan (Volga region) Federal University

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

Influence of the composition and temperature of roasting on the additives of kaolin and polymineral clays in portland cement on the properties of cement stone

Abstract

Problem statement. The purpose of the study is to identify the features of the effect on the properties of cement stone of adding clays of different composition and roasting temperature to Portland cement.

Results. This paper presents the results of studies of the influence of the composition and calcination temperature of clay additives, ground to $250~\text{m}^2/\text{kg}$ on the properties of cement stone. The most significant increase in the properties of cement stone is achieved with the introduction of additives kaolin clay, obtained by thermo-activation at temperatures of 300 and 600 °C, and the addition of polymineral clay (without kaolin) by thermo-activation at a temperature of 400 °C.

Conclusions. The significance of the results obtained for the construction industry lies in the fact that they allow us to conclude that it is possible to produce economically and technically effective additives to Portland cement based on common clay raw materials with relatively low energy consumption for their thermal activation and grinding.

Keywords: portland cement, additive, clay, composition, roasting, temperature, content, strength, cement stone, average density.

References

- 1. Ramachandran V. S. Concrete Admixtures Handbook. 2nd Ed. N-Y.: William Andrew, 1999. 964 p.
- 2. Ludwig H. M. CO₂-arme Zemente furnachhaltige Betone : Jbausil / Weimar. Deutschland, 2015. Band 2. P. 7–32.
- 3. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R. Construction and building materials of the past, present and future // Stroitelnye materialy. 2013. № 1. P. 124–128.
- 4. Halliulin M. I., Nuriev M. I. Research of influence of additives thermally activated Sarai-Chekurchinsky clay on properties of the composite gypsum binder // Resursoenergoeffektivnye tekhnologii v stroitelnom komplekse regiona. 2016. № 7. P. 100–104.
- 5. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R. Autumn marathon of building materials // Arhitektura i stroitelstvo. 2016. № 2. P. 137–141.
- 6. Proceedings: proc. I International Conference on Calcined Glays for Sustainable Concrete, Losanna, 2015. 597 p.
- 7. Taylor-Lange S. C., Lamon E. L., Riding K. A., Juenger M. C. Calcied Kaolinite-bentonite clay blends as supplementary cementations materials // Applied clay scince. 2015. Vol. 108. P. 30–36.
- 8. Vitruvij M. Ten books about architecture. M.: Arhitektura-S, 2006. 326 p.
- 9. Znachko-Yavorskij I. L. Essays on the history of binders from ancient times to the middle of the XIX century. M.: AN SSSR. 1963. 453 p.
- 10. Castello L. R., Hemandes H. J. F., Scrivener K. L., Antonic M. Evolution of calcined clay soils as supplementary cementitious materials: proc. of a XII International Congress of the chemistry of cement / Instituto de Ciencias de la Construction «Eduardo torroja». Madrid, 2011. P. 117.
- 11. Proceedings: proc. XIV International Congress on the chemistry of cement, Beijing, China, 2015. Vol. 1. 704 p.

- 12. Brykov A. S. Metakaolin // Cement i ego primenenie. 2012. № 4. P. 36–41.
- 13. Rashab A. M. Metakaolin as cementious material: History, scours, production and composition. A comprehensive overview // Construction and Building Materials. 2013. Vol. 41. P. 303–318.
- 14. Gorbachyov B. Y. The state and prospects of development of the kaolin resource base in the Russian Federation: materials of the International Scientific and Practical Conference «Industrial Minerals: Problems of Forecasting, Prospecting and Innovative Technologies for the Development of Fields» / ZAO «Izdatelskij dom «Kazanskaya nedvizhimost». Kazan, 2015. P. 111–114.
- 15. Tironi A., Trezza M., Scian A., Irassar E. Assessment of pozzolanic activity different calcined clay // Cement and Concrete Composites. 2013. Vol. 37. P. 319–327.
- 16. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., Gajfullin A. R. The effect of additives in portland cement calcined and ground clay containing 40 % kaolinite on the strength of cement stone // Arhitektura i stroitelstvo. 2015. № 2. P. 129–131.
- 17. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., Gaifullin A. R. Influence of the addition of dispersed fine polymineral calcined glay on the properties Portland cement paste // Advances in Cement Research. 2017. № 1. P. 21–32.
- 18. Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R., Gajfullin A. R., Morozov V. P. The effect of additives in Portland cement thermoactivated loam on the properties of cement stone // Materialovedenie. 2017. № 6. P. 95–101.