УДК 666.9.046

Р.З. РАХИМОВ, д-р техн. наук, чл.-корр. РААСН (rahimov@ksaba.ru),
Н.Р. РАХИМОВА, д-р техн. наук (rahimova.07@list.ru), А.Р. ГАЙФУЛЛИН, канд. техн. наук
Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1)

Свойства цементного камня с добавками глинита

Расширение базы минеральных добавок в вяжущие вещества и материалы на их основе может быть достигнуто за счет применения натуральных пуццоланов и активированных глин. В последние десятилетия выявлена высокая пуццоланическая активность продукта термической активации каолиновых глин – метакаолина. Его широкомасштабному производству и применению препятствует ограниченность месторождений и запасов каолиновых глин. В связи с этим в последние годы во многих странах ведутся разработки по применению пуццоланов, полученных термической активацией повсеместно распространенных полиминеральных глин с различным содержанием каолинита и полным его отсутствием. Проведены сравнительные исследования влияния добавок в портландцемент глинита из полиминеральной, не содержащей каолинита глины, прокаленной при температуре 400–800°С и молотой до удельной поверхности 200–800 м^2/кг, и высококачественного метакаолина на прочность при сжатии, водопоглощение и коэффициент размягчения цементного камня. Выявлено, что добавки 5–10% в портландцемент глинита на основе бескаолинитовой глины, прокаленной при определенной температуре и молотой, могут приводить к значительному повышению показателей физико-технических свойств цементного камня, чем соответствующие по содержанию добавки метакаолина.

Ключевые слова: портландцемент, глина, минерал, прокаливание, глинит, помол, добавка, камень.

R.Z. RAKHIMOV, Doctor of Sciences (Engineering), Corresponding Member of RAACS, (rahimov@ksaba.ru),
N.R. RAKHIMOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (rahimova.07@list.ru), A.R. GAIFULLIN, Candidate of Sciences (Engineering)
Kazan State University of Architecture and Engineering (1, Zelenaya Street, Kazan, 420043, Russian Federation)

Properties of Cement Stone with Glinite Additives

The expansion of the base of mineral additives in binding substances and materials on their basis can be achieved due to the use of natural pozzolans and activated clays. In recent decades a high pozzolanic activity of metakaolin, the product of thermal activation of kaoline clays, was revealed. But the scarcity of deposits and reserves of kaolin clays prevents its wide-scale production and application. In connection with this, the last years many countries develop the use of pozzolans produced by means of thermal activation of everywhere widespread poly-mineral clays with various content of kaolin or without it. Comparative studies of the influence of addition of glinite from polymineral, not-containing kaolinite clay, which is calcined at 400–800°C and milled up to the specific surface of 200–800 m^2/kg, and high-quality meta-kaolin to Portland cement on the compression strength, water absorption and coefficient of cement stone softening have been carried out. It is revealed that the addition of 5–10% of glinite on the basis of non-kaolinite clay, calcined at a certain temperature and milled up to different specific surfaces, to Portland cement can lead to a higher improvement of physical-technical properties of cement stone than corresponding content of meta-kaolin additives.

Keywords: portland cement, clay, material, calcination, glinite, milling, additive, stone.

Введение мелкомолотых минеральных добавок из природного и техногенного сырья – одно из направлений решения проблем ресурсо-, энергосбережения и экологии при обеспечении устойчивого развития в производстве и применении вяжущих веществ и материалов на их основе [1, 2]. Наиболее известные – доменный шлак и зола в действительности 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].

В последние десятилетия наряду с суперактивными минеральными добавками, как микрокремнезем, зола-унос, зола рисовой шелухи, применяется не уступающий им по пуццоланической активности продукт термической активации каолиновых глин – метакаолин [4, 5]. В состав качественных сортов метакаолина входит до 50–55% SiO_2 и 40–45% Al_2O_3, которые получают прокаливанием каолиновых глин с содержанием каолинита около 90% и более [4, 5].

Вместе с тем установлено [6, 7], что в технологии вяжущих могут использоваться метакаолины, полученные обжигом сырья с содержанием каолинита и 30–50%.

Однако для широкомасштабного производства и применения метакаолина как пуццолана определенным препятствием является ограниченность месторождений и запасов каолиновых глин во многих странах, в том числе и в России.

В связи с этим в последние годы активизировались исследования пуццоланической активности повсеместно распространенных полиминеральных глин с различным содержанием каолинита и полным его отсутствием [7, 8]. В начале 40-х гг. прошлого века подобные систематические исследования пуццоланической активности распространенных глин были проведены в СССР, в результате которых установлено, что из 207 глин различных месторождений только 11% оказались непригодными для получения продукта с достаточной пуццоланической активностью [9].

Приведенные выше сведения о результатах исследований показывают, что активность влияния прокаленных глин на свойства портландцемента не совсем целесообразно связывать только с пуццоланической (химической) активностью их термоактивированных глинистых минералов. В состав молотой прокаленной полиминеральной глины входят не только частицы термоактивированных глинистых минералов, но и реликтовых минералов – кварца, полевых шпатов, слюд и т. д. И те и другие могут проявлять физическую активность при формировании структуры и свойств цементного камня. Может проявляться и синергетический эффект их совместной химической и физической активности.

Известно, что наполнители из минеральных порошков подразделяют на активные и инертные [1, 10]. Активные образуют соединения с вяжущими свойствами, инертные не образуют таких соединений. Однако это разделение является условным, так как все разновидности минеральных порошков в той или иной мере влияют на состав, структуру и свойства минеральных систем [11]. В связи с этим минеральные порошки целесообразно разделять на химически и физически активные [12]. О.П. Мчедлов-Петросян [11] определял взаимодействие наполнителей с продуктами гидратации их химической, физико-химической активностью и площадью удельной поверхности. Наполнители из термоактивированных глин состоят из частиц различного химического состава и удельной поверхности – песчаных,

Таблица 1

Количество добавки, %	Средняя плотность, кг/м^3	Предел прочности при сжатии, кг/см^2	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
0	2270	573	1	0,92
5	2298	740	1,7	0,925
10	2239	629	1,8	0,96
15	2134	523	1,95	0,93
20	2121	507	3	0,935

пылеватых и глинистых. Размеры частиц и удельная поверхность составляют соответственно: у песчаных – 0,05–1 мм и 0,005 – 0,05 м^2/г; у пылеватых 0,005–0,05 или 0,2–1 м^2/г; у глинистых 2–5000 нм и 10–100 м^2/г. Песчаные фракции состоят преимущественно из реликтовых минералов – кварца, полевых шпатов, слюд и т. д.; пылеватые состоят из частиц реликтовых минералов, осадочных пород (кальцит, доломит, гипс и т. д.), примесей солей и оксидов; глинистые фракции состоят преимущественно из глинистых минералов. Все фракции наполнителей из прокаленных глин содержат определенное количество глинистых минералов, аморфных кремнезема и глинозема и в зависимости от этого проявляют различную химическую-пуццоланическую активность, которая может быть значительной или которой можно пренебречь. Песчаные фракции могут содержать незначительное количество агрегатов глинистых частиц и аморфного кремнезема, пуццолановой активностью их можно пренебречь, в связи с этим песчаные фракции можно отнести к физически активным. Они проявляются в формировании структуры камня вяжущего, обеспечивая уменьшение усадки и в качестве препятствия распространению трещин в процессе механических воздействий на него.

Пылеватые фракции содержат повышенное количество агрегатов глинистых частиц и аморфного кремнезема по сравнению с содержанием их в песчаных фракциях. В связи с этим пылевидную фракцию целесообразно считать физико-химически активной.

Глинистые фракции проявляют и физическую и химическую активность, они являются основным носителем пуццоланической (химической) активности дегидратированных глин. Вместе с тем в значительной мере эти фракции проявляют физическую активность в качестве наночастиц при формировании микроструктуры цементого камня. В частности, установлено [13], что добавка наночастиц, полученных при дегидратации гидроалюмосиликатов, не влияет на состав новообразований цементного камня, но в качестве кристаллических затравок – крентов [14] играет роль сверхмалых реакционноспособных групп, которые на ранней стадии уплотняют микроструктуру с уменьшением пористости и повышением прочности при сжатии.

Учитывая отмеченное выше, целесообразным является возобновление исследований активности и разработок добавок из термоактивированных полиминеральных распространенных обычных глин.

Далее представлены отдельные результаты исследований влияния добавок прокаленной полиминеральной бескаолиновой глины.

Объекты исследований

1. Кощаковская глина (месторождение Кощаковское, Республика Татарстан). Химический состав, % на абсолютно сухую наверку: SiO_2 – 64,5; Al_2O_3 – 13,96; Fe_2O_3 – 7,3; TiO_2 – 0,88; MgO – 2,18; CaO – 2,16; K_2O – 1,97; P_2O_5 – 0,11; Na_2O – 2,98; MnO – 0,10; $SO_3/S < 0,05$; ППП – 5,66; H_2O – 4,14. Химический состав глины определялся по содержанию оксидов с использованием AKL OPTYMK – спектрометра.

Минеральный состав, в %: кварц – 34; ортоклаз – 5; плагиоклаз – 14; смешанно-слоистый минерал – 40; хлорид – 1. Смешанно-слоистый минерал содержит до 20% неразбухающих слоев. Рентгенофазовый анализ проведен с использованием дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker.

Гранулометрический состав глины – фракций, в %: глинистых – 37,1; пылевидных – 45,9; песчаных – 17.

2. 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; ППП < 1; $H_2O < 0,5$; удельная поверхность 1200 м^2/кг. Пуццоланическая активность, мг $Ca(OH)_2 > 1000$/г.

3. Портландцемент ПЦ500 Д0-Н (ЦЕМ I 42,Н). Химический состав цемента, мас. %: 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; C_2S – 11; C_3A – 4; C_3AF – 15.

Таблица 2

Количество добавки, %	Предел прочности при сжатии, кг/см^2			Средняя плотность, кг/м^3			Водопоглощение,%			Коэффициент размягчения		
	Тонкость помола добавки, м^2/кг											
	250	500	800	250	500	800	250	500	800	250	500	800
Температура прокаливания 400°С												
5	723	718	606	2242	2259	2206	2	1,7	2,2	0,93	0,93	0,92
10	731	648	566	2221	2223	2182	2,3	2,29	2,3	0,94	0,92	0,93
15	729	561	522	2202	2189	2173	2,6	2,51	2,45	0,93	0,92	0,93
20	722	522	511	2181	2159	2161	2,75	2,72	2,7	0,92	0,9	0,92
Температура прокаливания 600°С												
5	751	825	795	2281	2273	2263	1,25	1,45	1,8	0,95	0,95	0,95
10	776	733	666	2272	2239	2256	1,4	1,9	2	0,96	0,96	0,96
15	769	651	599	2241	2206	2251	1,56	2,25	2,1	0,95	0,95	0,96
20	762	581	555	2211	2189	2248	2,4	2,45	2,2	0,93	0,93	0,95
Температура прокаливания 800°С												
5	585	611	653	2232	2296	2232	1,1	2,3	2,45	0,93	0,92	0,94
10	575	612	600	2208	2292	2211	1,15	2,8	2,55	0,94	0,92	0,94
15	571	533	555	2189	2286	2211	1,25	3	2,8	0,93	0,91	0,94
20	567	503	511	2179	2273	2209	2,1	3,2	3,2	0,92	0,9	0,93

Показатели свойств портландцемента: удельная поверхность 345 см^2/г (по цементу); насыпная плотность 1000 г/л; нормальная густота 26%; начало схватывания 2 ч 50 мин; конец схватывания 4 ч 10мин.

Методы исследования.

1. Прокаливание глины производилось с изотермической выдержкой в течение 3 ч при температуре 400, 600 и 800°С (со скоростью подогрева 1,7; 2,5 и 3,3 °С/мин). Прокаленная глина подвергалась помолу в лабораторной мельнице МПЛ-1 до удельной поверхности 250 и 500 м^2/кг.

2. Пуццоланическая эффективность прокаленных и молотых навесок глины определялась по изменению свойств портландцементного камня. Цементный камень формовался из теста нормальной густоты в виде образцов 20×20×20 мм и испытывался после термовлажной обработки по режиму 4+6+3 ч с изотермической выдержкой при 850°С.

Результаты исследований

Цементный камень без добавок в портландцементе имеет следующие показатели свойств: прочность при сжатии 573 кг/см^2; средняя плотность 2270 кг/м^3; водопоглощение 1%; коэффициент размягчения 0,92.

В табл. 1 и 2 приведены результаты исследований изменения прочности при сжатии, средней плотности, водопоглощения и коэффициента размягчения цементного камня от содержания добавок метакаолина и прокаленной при различной температуре и молотой до различной удельной поверхности кощаковской глины.

Анализ полученных данных позволяет сделать выводы:

- наиболее высокие показатели прочности при сжатии цементного камня достигаются при добавках 5% метакаолина и прокаленной молотой глины;
- к глинитам целесообразно относить продукты прокаливания глин при температуре 400–800°С;
- добавки в портландцемент 5–10% прокаленной при температуре 400 и 800°С и молотой до 250–800 м^2/кг, а также прокаленной при 600°С и молотой до 500 м^2/кг кощаковской глины приводят к большему повышению прочности при сжатии, чем аналогичные добавки метакаолина;
- добавки в портландцемент прокаленной при определенной температуре и молотые до 250–800 м^2/кг кощаковской глины приводят к более значительному повышению средней плотности и коэффициенту размягчения цементного камня чем аналогичные по содержанию добавки метакаолина.

Список литературы

1. Ramachandran V.S. Concrete Admixtures Handbook (Properties, Science and Technology). Second Edition. New York: William Andrew Publishing. 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., Nonut A. Hydration of cementitious materials, present and future // *Cement and concrete research*. 2011. No. 41, pp. 651–665.
4. Rashad A.M. Metakaolin as cementious material: history, scours production and composition. A comprehensive overview // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 41, pp. 303–318.
5. Брыков А.С. Метакаолин // *Цемент и его применение*. 2012. № 7–8. С. 36–40.
6. Badogiamics S., Kakali G., Tsivilis S. Metacaolin as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metakaolin conversion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005. Vol. 81. No. 2, pp. 457–462.
7. 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*. 2014. Vol. 64, pp. 215–221.
8. Habert G., Choupay N., Escadeillas G., Guillame D. et al. Clay content of argillites influence on cement based mortars // *Applied Clay Science*. 2009. Vol. 43. No. 3–4, pp. 322–330.
9. Глинит-цемент // Сборник статей ВНИЦ Под ред. В.И. Аксенова М.–Л.: Главная редакция строительной литературы, 1935. Вып.11. С. 171.
10. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества, технология и свойства: Учебник. 3-е изд. перераб. и доп. Стройиздат, 1979. 480 с.
11. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. 2-е изд. М.: Стройиздат,1988. 304 с.
12. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Научные, экспериментальные, технико-экономические и технологические предпосылки управления структурой и свойствами наполненных искусственных строительных композиционных материалов // *Градостроительство*. 2011. № 4. С. 73–79.
13. Zhonge S., Rui Y., Iun D., Tuo S. Influences on nano – particles made from aluminosilicates hydrating cement pastes. *Proceedings XIII International Congress on the Chemistry of Cement*. Spain. 2011, pp. 306.
14. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашов В.В. Физическая химия вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.

References

1. Ramachandran V.S. Concrete Admixtures Handbook (Properties, Science and Technology). Second Edition. New York: William Andrew Publishing. 1999. 964 p.
2. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R. Construction and mineral binders past, present and future. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 1, pp. 124–128. (In Russian).
3. Scrivener K.L., Nonut A. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and concrete research*. 2011. No. 41, pp. 651–665.
4. Rashad A.M. Metakaolin as cementious material: History, scours production and composition. A comprehensive overview. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 41, pp. 303–318.
5. Brykov A.S. Metakaolin. Tsement i ego primenenie. 2012. No. 7–8. pp. 36–40. (In Russian).
6. Badogiamics S., Kakali G., Tsivilis S. Metacaolin as supplementary cementitious material. Optimization of kaolin to metakaolin conversion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005. Vol. 81. No. 2, pp. 457–462.
7. 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*. 2014. Vol. 64, pp. 215–221.
8. Habert G., Choupay N., Escadeillas G., Guillame D. et al. Clay content of argillites influence on cement based mortars. *Applied Clay Science*. 2009. Vol. 43. No. 3–4, pp. 322–330.
9. Clay-cement. Collection of articles VNIC. Edited by V. Aksenov. M.-L.: Issue 11. The main editorial office building literature. 1935. 171 p.
10. Volzhensky A.V., Boers Y.S., Kolokolnikov V.S. Mineral'nye vyazhushchie veshchestva, tekhnologiya i svoistva [Mineral binders, technology and properties]. Stroyizdat. 1979. 480 p.
11. Mchedlov-Petrosyan O.P. Khimiya neorganicheskikh stroitel'nykh materialov [Chemistry of inorganic building materials]. Moscow: Stroyizdat. 1988. 304 p.
12. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R. Scientific, experimental, techno-economic and technological conditions for controlling the structure and properties of filled artificial construction of composite materials. *Gradostroitel'stvo*. 2011. No. 4, pp. 73–79. (In Russian).
13. Zhonge S., Rui Y., Iun D., Tuo S. Influences on nano – particles made from aluminosilicates hydrating cement pastes. *Proceedings XIII International Congress on the Chemistry of Cement*. Spain. 2011, pp. 306.
14. Kyznecova T. V., Kydryachov I.V., Timachov V.V. Fizicheskaya khimiya vyazhushchikh veshchestv [Physical chemistry binders]. Moscow: Vysshaya shkola. 1989. 384 p.