

Научная статья
УДК 666.325.2: 666.9.046:691.545
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.025

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ГЛИН НА ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Светлана Валентиновна Бастрыгина

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, s.bastrygina@ksc.ru,
<http://orcid.org/0000-0003-3279-8419>*

Аннотация

Проанализировано действие термоактивированных глин на процессы гидратации, структурообразования и прочностные свойства цементного камня. Показано, что обожженная при 500 и 600 °С полиминеральная глина позволяет заменить до 5–10 % портландцемента без потери прочности композиционного цементного камня. Все образцы показали прочность в 28-суточном возрасте в пределах 102–105 МПа, что на 25 % выше прочности контрольного состава. Присутствие в составе цементного камня термоактивированных глин способствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция и формированию плотной структуры.

Ключевые слова:

глинистое сырье, термоактивация, модифицированный цементный камень, гидратация, структурообразование

Для цитирования:

Бастрыгина С. В. Влияние добавок термоактивированных глин на прочность и структурообразование цементного камня // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 145–150. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.025

Original article

THE EFFECT OF ADDITIVES OF THERMALLY ACTIVATED CLAYS ON THE STRENGTH AND STRUCTURE FORMATION OF CEMENT STONE

Svetlana V. Bastrygina

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, s.bastrygina@ksc.ru,
<http://orcid.org/0000-0003-3279-8419>*

Abstract

The effect of thermally activated clays on the processes of hydration, structure formation and strength properties of cement stone is analyzed. It has been shown that polymineral clay fired at 500 and 600 °C makes it possible to replace up to 5–10 % of Portland cement without loss of strength of the composite cement stone. All samples showed strength at 28 days of age in the range of 102–105 MPa, which is 25 % higher than the strength of the control composition. The presence of thermally activated clays in the cement stone promotes the formation of low-basic calcium hydrosilicates and the formation of a dense structure.

Keywords:

clay raw materials, thermal activation, modified cement stone, hydration, structure formation

For citation:

Bastrygina S. V. The effect of additives of thermally activated clays on the strength and structure formation of cement stone // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 145–150. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.025

Введение

Для модификации составов на основе портландцемента с целью повышения прочности, долговечности, непроницаемости и химической стойкости материалов и конструкций используются активные минеральные пуццолановые добавки. В качестве такой добавки все большую популярность получает высокоактивный метакеолин, образуемый в результате обжига каолиновых глин в температурном диапазоне от 550 до 800 °С. Замещение части цемента метакеолитом позволяет увеличить прочность цементного камня при сжатии, уменьшить пористость и проницаемость, повысить морозостойкость, улучшить ряд других свойств [1, 2].

Влияние метакеолина на гидратацию цемента и формирование структуры цементного камня обусловлено высокой дисперсностью частиц метакеолина и его пуццолановыми свойствами [3]. При оптимальном содержании метакеолин способен связывать щелочи в нерастворимые новообразования, аналогичные по химическому составу цеолитам и полевым шпатам. Это свойство обуславливает более надежную защиту бетонных изделий и конструкций от высолообразования и разрушения в результате силикатно-щелочной реакции [4].

Однако, как отмечается в ряде публикаций [5], пуццоланической активностью может обладать не только метакеолин, но и обычные глины, имеющие пониженное содержание каолинита, что подтверждается результатами исследований по использованию полиминеральных термоактивированных глин республик Мордовия и Татарстан, Оренбургской и Челябинской областей в составе цементного вяжущего, отличающихся повышенной физико-химической эффективностью, не уступающей микрокремнезему и метакеолину.

Исследования в этом направлении являются актуальными в части рационального использования местного глиняного сырья в качестве эффективных пуццолановых добавок к минеральным вяжущим и материалам на их основе.

Результаты

На территории Мурманской области геологами выявлено 8 месторождений и около 17 проявлений легкоплавких глин. Большинство месторождений эксплуатировалось; одно из них практически отработано. Местные глины отдельных месторождений в основном использовались при производстве кирпича и облицовочной плитки.

Целью исследования было изучение влияния глинистого сырья на процессы гидратации, структурообразование и прочностные свойства цементного камня.

В качестве основных материалов для получения цементно-глиняного вяжущего использовалось глинистое сырье месторождений Мурманской области: Ермаковское (ЕГ), Урагубское (УГ) и Ревдинское (РГ), а также каолин Боровичско-Любытинской группы месторождений (КГ). Глины предварительно измельчались на вибрационном истирателе ИВ 1 в течение 4 мин и просеивались через сито № 008 мм.

Расположение месторождений, а также разные условия залегания обуславливают отличительные особенности глин друг от друга по химическому, минеральному и гранулометрическому составам. Как показывают данные химического анализа (таблица), глины Ермаковского и Урагубского месторождений имеют примерно одинаковое содержание по основным оксидам, за исключением P_2O_5 и SO_3 , которых в урагубской глине в 2 и 3 раза больше, чем в ермаковской, и CO_2 , содержание которого в 2 раза меньше. Глина Ревдинского месторождения отличается от первых двух глин по содержанию практически всех основных оксидов, что обусловлено условиями ее залегания.

Химический состав глин различных месторождений

Содержание оксидов, мас. %												
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	CO ₂	П. п. п.*
Ермаковское месторождение												
59,37	15,29	4,25	1,59	2,62	2,77	0,96	0,65	2,98	2,17	0,04	1,03	5,32
Урагубское месторождение												
55,66	16,32	4,96	2,82	3,43	3,42	0,85	1,15	3,42	2,37	0,14	0,44	4,83
Ревдинское месторождение												
50,43	24,71	7,06	0,88	0,62	1,31	0,93	1,15	0,27	1,89	0,04	0,26	10,44
Каолин Боровичского месторождения												
45,61	29,66	0,76	1,61	0,63	0,88	1,75	0,97	0,26	1,65	0,65	4,30	10,71

* По данным ДТА.

Согласно минеральному анализу глины Ермаковского и Урагубского месторождений относятся к гидрослюдисто-монтмориллонитовой разности с высоким содержанием песчаной фракции, что подтверждается химическим составом. Глина Ревдинского месторождения имеет полиминеральный

состав и представлена монтмориллонитом, хлоритом, кварцем и каолинитом. Боровичский каолин по минералогическому составу — мономинеральное сырье каолинитового состава с примесью хлорита и кварца.

Термографический анализ глин показал, что для всех исследуемых образцов отмечается наличие эндотермического эффекта в области температур 90–220 °С, обусловленного удалением адсорбционно связанной воды и сопровождающегося потерей массы до 1,5 %. На термограммах каолина и ревдинской глины в интервале 450–620 °С отмечается глубокий отрицательный эффект, соответствующий удалению химически связанной. На термограммах ермаковской и урагубской глин этот эффект отсутствует. Экзотермический эффект на термограмме каолина при 380 °С характеризует процесс окисления Fe^{2+} в хлорите и выгорание природных органических примесей.

Гранулометрический состав исследуемых глин значительно различается. Глина Ермаковского месторождения имеет размер частиц от 0,5 до 20 мкм. Распределение частиц по размерам в урагубской глине неравномерное. Наряду с частицами тонких классов размером от 1 до 20 мкм, имеются и крупнодисперсные — размером 60–100 мкм. Минимальный размер частиц ревдинской глины составляет 1,6 мкм, максимальный — 82,2 мкм.

Удельная поверхность глин, определяемая методом тепловой десорбции азота на установке FlowSorb II 2300 составляла 15,40 м²/г для ЕГ, 11,52 м²/г для УГ, 13,71 м²/г для РГ.

Наименьший размер частиц от 0,5 до 6 мкм и наибольшую удельную поверхность 56,06 м²/г имеет каолиновая глина, что говорит о ее хорошей размолоспособности.

Исследование поверхностных свойств глин показало, что все исследуемые глины имеют поры размером до 12 нм в диаметре, что позволяет их отнести к мезопористым материалам.

Проведенные исследования глинистого сырья Мурманской области показали, что в глинах Ермаковского и Урагубского месторождений практически отсутствует каолинит, в отличие от глины Ревдинского месторождения, что подтверждается химическим, рентгенофазовым и дифференциально-термическим методами анализа. Все глины относятся к мезопористым материалам, но имеют разную размолоспособность. Данные физико-химические особенности глин должны сказаться и на свойствах цементно-глиняных композиций.

Для каждой глины характерна своя оптимальная температура обжига, выше и ниже которой активность продукта падает. Известно, что чем ниже температура обжига, тем выше активность глинистых материалов, так как при повышенных температурах диффузионный процесс приводит к их рекристаллизации [6]. Переход в активную форму у отдельных глинистых минералов начинается с 320–400 °С и продолжается до 800 °С.

Задача исследования заключалась в изучении влияния содержания и температуры прокаливания глин различного состава на свойства и структурообразование цементного камня.

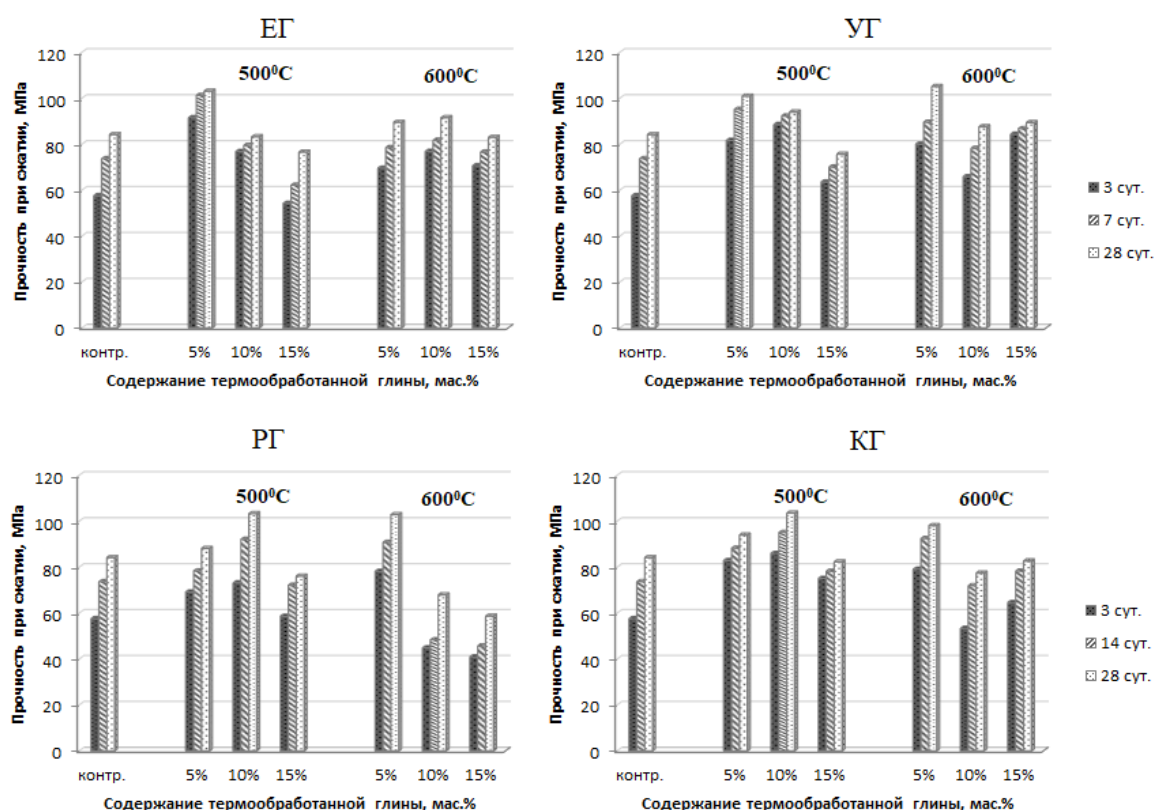
Учитывая результаты ДТА, термическую обработку глин проводили при 500 и 600 °С в муфельной печи LF-1/13-G1 со скоростью нагрева 150 °С/ч и изотермической выдержкой в течение 2 ч.

Исследования показали, что обжиг ермаковской и урагубской глин не приводит к изменениям в их структуре. Нагрев ревдинской и каолиновой глин приводит к аморфизации каолинита, однако фрагменты каолинитовой структуры сохраняются, кристаллическая фаза глин представлена реликтовыми слюдой и кварцем.

На основе портландцемента без добавок и с добавками 5, 10, 15 мас. % термообработанных при разных температурах глин изготавливались образцы размерами 20 × 20 × 20 мм из теста нормальной густоты, которая у бездобавочного цемента составила 31,3 %. После 3, 7 и 28 суток гидратации образцы испытывали на прочность.

Установлено, что введение в состав цемента термообработанных глин Ермаковского и Урагубского месторождений не приводит к существенному повышению нормальной густоты цементного теста, в отличие от глины Ревдинского месторождения. При затворении смешанного вяжущего водой, отмечалось почти мгновенное ее впитывание и смесь становилась жесткой. На поверхности смеси образовывалась корка, однако внутри она оставалась жидкой. Нормальная густота цементного теста при введении 10 и 15 мас. % РГ повышалась до 34,2 %.

Прочностные характеристики разработанного смешанного вяжущего, представленные на рисунке, позволяют сделать следующие выводы.



Прочность при сжатии цементных образцов, модифицированных добавками глин

При использовании ермаковской глины наибольшую прочность имеет состав с 5 % заменой цемента прокаленной при 500 °С глиной (ЕГ 500-5). Прирост прочности составляет 59 % в 3-суточном возрасте, 37 % — в 7-суточном, 22,5 % — в 28-суточном по сравнению с бездобавочным составом. При введении в состав композиций 10 и 15 % глины прочность образцов снижается. Образцы с заменой цемента глиной, прокаленной при 600 °С, показывают примерно одинаковую прочность, незначительно превышающую прочность контрольного состава.

Наибольшую прочность в 28-суточном возрасте при использовании урагубской глины показал состав с 5 % заменой цемента прокаленной при 600 °С глиной (УГ 600-5). Ее прирост составляет 25 %. Прочность образцов в раннем возрасте значительно выше, чем у образцов с ермаковской глиной. При увеличении количества добавки отмечается спад прочности. Та же зависимость прослеживается при использовании глины, обожженной при 500 °С.

Изучение влияния добавки ревдинской глины к цементу показало, что наибольшую прочность имеют составы с 10 % заменой цемента прокаленной при 500 °С глиной (РГ 500-10) и 5 % заменой цемента глиной, прокаленной при 600 °С (РГ 600-5). При температуре термообработки 600 °С и увеличении количества добавки прочность образцов снижается в 1,5–2 раза.

Аналогичная зависимость прослеживается и при использовании каолиновой глины, обожженной при 500 °С. Наибольшую прочность имеет состав с введением 10 мас. % глины (КГ 500-10). Максимальный рост прочности отмечается в ранние сроки твердения. При температуре термообработки глины 600 °С прочность образцов ниже, чем у обожженных при 500 °С.

При анализе прочностных показателей цементных образцов обращает на себя внимание тот факт, что прогнозируемого превышения прочности при использовании в составе цемента термообработанных ревдинской и каолиновой глины над образцами с ермаковской и урагубской глинами не произошло. По-видимому, это связано с большим водопоглощением этих глин и повышенным расходом воды при приготовлении цементного теста нормальной густоты.

Процессы, происходящие при твердении цементного камня, модифицированного добавками глины, анализировали методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов.

Дифференциально-термический анализ цементного камня контрольного и цементно-глиняных составов, имеющих наибольшую прочность и твердеющих в течение 28 дней показал, что введение модифицирующих добавок глины не приводит к образованию новых фаз. Все кривые идентичны, на них фиксируются 3 эндотермических эффекта.

Первый эндоэффект при температуре 120–130 °С обусловлен обезвоживанием эттрингита и потерями межслоевой воды гидросиликатами кальция, причем у образцов цемента с добавками глины данный эффект имеет большую интенсивность и является более узким по сравнению с контрольным образцом. Особенно четко эта зависимость проявляется у составов с ревдинской и каолиновой глинами, что свидетельствует о более высоком содержании эттрингита и низком содержании межслоевой гидратной воды.

Эндоэффект в интервале температур 460–550 °С соответствует разложению портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, существенное снижение которого в образцах с добавкой ревдинской и каолиновой глины свидетельствует о его интенсивном связывании аморфными кремнеземом и глиноземом.

Образование гидросиликатов кальция разной основности подтверждается эндотермическим эффектом в интервале температур 740–790 °С. На дифрактограмме контрольного состава интенсивность рефлексов, отвечающих гидросиликатам кальция ниже, чем у составов с добавками. Известно, что гидросиликаты кальция обладают большей прочностью, чем портландит, что и предопределяет более высокие прочностные показатели цементного камня, модифицированного термоактивированной глиной.

Изучение фазового состава твердеющих композиционных цементов рентгенофазовым анализом показало, что введение термоактивированных глины оказывает ускоряющее действие на гидратацию силикатов кальция. На всех рентгенограммах с добавками глины отмечаются участки с аморфизированными гидратными фазами, имеющими соответствующие отражения. В модифицированных глиной образцах наблюдается увеличение рефлексов, принадлежащих гидросиликатам кальция (CSH) и снижение интенсивности отражения портландита.

Данные ДТА и РФА подтверждаются результатами микроскопических исследований. Цементный камень из портландцемента имеет пористую структуру, в которой хорошо заметны закристаллизованные кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Введение в состав цементного камня термоактивированных глины приводит к уменьшению пористости и повышению плотности камня.

Выводы

Проведенными исследованиями показана эффективность модифицирования цементного камня термообработанными глинами Мурманской области, прочностные показатели которого не уступают контрольному составу без минеральной добавки. Введение обожженной полиминеральной глины позволяет заменить до 5–10 % портландцемента без потери прочности композиционного цементного камня, способствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция и формированию плотной структуры. Работа в данном направлении является актуальной в плане расширения ассортимента пуццолановых добавок за счет более полного использования местной минеральной сырьевой базы.

Список источников

1. Свойства материалов на основе портландцемента с добавкой метакеолина МКЖЛ / С. А. Краснобаева, И. Н. Медведева А. С. Брыков, З. В. Стафеева // Цемент и его применение. 2015. № 1–2. С. 50–55.
2. Брыков А. С. Метакеолин // Цемент и его применение. 2012. № 4. С. 36–40.
3. Кирсанова А. А., Ионов Ю. В., Орлова А. А., Крамар Л. Я. Особенности гидратации и твердения цементных бетонов с добавками модификаторами, содержащими метакеолин // Цемент и его применение. 2015. № 2. С. 130–135.
4. Дворкин Л. И., Житковский В. В., Дворкин О. Л., Разумовский А. Р. Метакеолин — эффективная минеральная добавка для бетонов // Технологии бетонов. 2015. № 9–10 (110–111). С. 21–24.
5. Гайфулин А. Р., Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р. Влияние добавок глинистых в портландцемент на прочность при сжатии цементного камня // Инженерно-строительный журнал. 2015. № 7 (59). С. 66–73.
6. Термически-активированная глина как альтернативная замена метакеолина в композиционных портландцементах / Е. Ю. Ермилова, З. А. Камалова, Р. З. Рахимов, О. В. Стоянов, С. А. Савинков // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 4. С. 175–178.

References

1. Krasnobaeva S. A., Medvedeva I. N., Brykov A. S., Stafeeva Z. V. Svoistva materialov na osnove portlandtsementa s dobavkoi metakaolina MKZHL [Properties of materials based on Portland cement with the addition of metakaolin MKZHL]. *Tsement i ego primeneniye* [Cement and its application], 2015, no. 1–2, pp.50–55. (In Russ.).
2. Brykov A. S. Metakaolin [Metakaolin]. *Tsement i ego primeneniye* [Cement and its application], 2012, no. 4, pp. 36–40. (In Russ.).
3. Kirsanova A. A., Ionov Iu. V., Orlova A. A., Kramar L. Ia. Osobennosti gidratatsii i tverdeniia tsementnykh betonov s dobavkami modifikatorami soderzhashchimi metakaolin [Features of hydration and hardening of cement concretes with modifier additives containing metakaolin]. *Tsement i ego primeneniye* [Cement and its application], 2015, no. 2, pp. 130–135. (In Russ.).
4. Dvorkin L. I., Zhitkovskii V. V., Dvorkin O. L., Razumovskii A. R. Metakaolin — effektivnaia mineralnaia dobavka dlia betonov [Metakaolin — an effective mineral additive for concrete]. *Tekhnologii betonov* [Concrete technologies], 2015, no. 9–10 (110–111), pp. 21–24. (In Russ.).
5. Gaifulin A. R., Rakhimov R. Z., Rakhimova N. R. Vliianie dobavok glinitov v portlandtsement na prochnost pri szhatii tsementnogo kamnia [Influence of clay additives in Portland cement on the compressive strength of cement stone]. *Inzhenerno-stroitelnyi zhurnal* [Engineering and construction magazine], 2015, no. 7(59), pp. 66–73. (In Russ.).
6. Ermilova E. U., Kamalova Z. A., Rakhimov R. Z., Stoianov O. V., Savinkov S. A. Termicheski-aktivirovannaia glina kak alternativnaia zamena metakaolina v kompozitsionnykh portlandtsementakh [Thermally activated clay as an alternative replacement for metakaolin in composite Portland cements]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, vol. 18, no. 4, pp. 175–178. (In Russ.).

Информация об авторе

С. В. Бастрыгина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the author

S. V. Bastrygina — PhD (Technical), Researcher.

Статья поступила в редакцию 07.02.2022; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 07.02.2022; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.