Известия вузов. Строительство. 2021. № 10. С. 25–33.
ISSN 0536-1052
News of Higher Educational Institutions. Construction. 2021; (10): 25–33.
ISSN 0536-1052

Научная статья
УДК 691.54
DOI: 10.32683/0536-1052-2021-754-10-25-33

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ГЛИН СО СРЕДНИМ СОДЕРЖАНИЕМ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Наиля Равилевна Рахимова, Руслан Рустемович Сагдиев, Алсу Фаритовна Ахметгараева, Айзиля Ниязовна Хизбуллина
Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия

Аннотация. Приведены результаты исследования влияния добавок термоактивированной глины со средним содержанием глинистых минералов на свойства теста и камня композиционного портландцемента. Установлена возможность замены портландцемента 15 % термоактивированной глины без снижения прочностных характеристик и коррозионной стойкости при действии мягких вод и сред, содержащих азотную кислоту. Методами рентгенофазового и термического анализов исследован состав продуктов твердения композиционных портландцементов до и после выдержки в коррозионных средах.

Ключевые слова: портландцемент, минеральная добавка, глина, коррозия

Для цитирования: Рахимова Н.Р., Сагдиев Р.Р., Ахметгараева А.Ф., Хизбуллина А.Н. Исследование влияния добавок термоактивированных глин со средним содержанием глинистых минералов на коррозионную стойкость портландцементного камня // Известия вузов. Строительство. 2021. № 10. С. 25–33. DOI: 10.32683/0536-1052-2021-754-10-25-33.

Original article

EFFECT OF THERMALLY TREATED MEDIUM-GRADE CLAYS ON THE CORROSION RESISTANCE OF THE FRESH AND HARDENED CEMENT PASTES

Nailya R. Rakhimova, Ruslan R. Sagdiev, Alsu F. Akhmetgaraeva, Ayzilya N. Khizbullina
Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

© **Рахимова Н.Р., Сагдиев Р.Р., Ахметгараева А.Ф., Хизбуллина А.Н., 2021**

Abstract. This article presents the results of a study of the effect of thermally activated medium-grade clay on the properties of fresh and hardened Portland cement paste. The possibility of replacing Portland cement with 15 % thermally activated clay without reducing the strength characteristics and corrosion resistance under the action of soft waters and media containing nitric acid has been established. The composition of the reaction products of composite Portland cements before and after exposure to corrosive media was studied by the methods of X-ray phase and thermal analysis.

Keywords: portland cement, mineral additive, clay, corrosion

For citation: Rakhimova N.R., Sagdiev R.R., Akhmetgaraeva A.F., Khizbullina A.N. Effect of thermally treated medium-grade clays on the corrosion resistance of the fresh and hardened cement pastes. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2021; (10): 25–33. (In Russ.). DOI: 10.32683/0536-1052-2021-754-10-25-33.

Введение. Дальнейшее развитие минеральных вяжущих, отвечающих требованиям устойчивого развития – снижению потребления природных и энергетических ресурсов, требует расширения и адаптации минеральной сырьевой базы цементной промышленности под производство низкоэмиссионных разновидностей вяжущих. В последние десятилетия состав портландцементов претерпевает существенные изменения в направлении расширения номенклатуры и повышения содержания минеральных добавок в их составе. Согласно прогнозам [1–3], вклад этого направления среди таких, как повышение энергоэффективности печей и кальцинаторов, применение альтернативных видов топлива и клинкера, увеличение эффективности помола, улавливание и хранение углекислого газа, в намеченное снижение выбросов CO_2 от производства портландцементного клинкера к 2050 г. составит около 37 %, а снижение содержания портландцементного клинкера в цементе сократится с 78 до 60 %[1].

Для повышения сырьевого разнообразия ведется активный поиск более распространенных и доступных видов минеральных добавок по сравнению с традиционными пуццоланами и минеральными наполнителями – шлаком, золой-уносом, микрокремнеземом, известняком. Большое внимание уделяется разработке и исследованию композиционных и мультикомпозиционных цементов с добавками термоактивированных глин (ТГ) [3–14]. Хорошо исследованной и эффективной минеральной добавкой на основе глин является метакаолин, получаемый термической обработкой каолиновых глин [3, 4]. Однако в связи с ограниченностью запасов и постоянной востребованностью глин с высоким содержанием каолина в различных отраслях промышленности широко исследуются возможности применения более распространенных глин со средним и низким содержанием различных глинистых минералов [5–12].

Применение новых добавок требует комплексных исследований их влияния на свойства смешанных вяжущих, в том числе и на коррозионную стойкость. В статье представлены результаты исследований влияния добавок ТГ со средним содержанием глинистых минералов (52 %) на свойства теста и камня, а также коррозионную стойкость композиционных портландцементов при действии мягких вод и азотной кислоты.

[1] WBCSD, IEA, Technology Roadmap: Low-carbon Transition in the Cement Industry, 2018.

Таблица 1. **Химический состав глины**
Table 1. **Chemical composition of clay**

Компоненты, мас. %								
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	Другие оксиды	П.п.п.
53,8	33,2	0,7	0,5	0,3	0,7	0,3	1,3	9,2

Материалы и методы исследований. В исследовании использовалась глина Арского месторождения Республики Татарстан (табл. 1).

Минеральный состав глины: каолинит – 48 %, монтмориллонит – 4, кварц – 33, мусковит – 15 %. Содержание реакционноспособной фазы 48 %. Глина после обжига и помола на 78 % состояла из частиц размером < 45 мкм и 33 % < 10 мкм.

Образцы изготавливались из портландцемента ОАО «Вольскцемент» марки ЦЕМ I 42,5Н. Содержание основных минералов в портландцементе следующее, мас. %: C_3S – 68,0; C_2S – 10,0; C_3A – 3,7; C_4AF – 15.

Глины обжигались при температуре 800 °С в течение 1 ч и измельчались в планетарной мельнице МПЛ-1. Зерновой состав глин фиксировался с помощью лазерного анализатора частиц Horiba La-950V2. Образцы изготавливались из теста нормальной густоты. Прочность при сжатии образцов определялась испытанием образцов камня размером 2×2×2 см в 28-суточном возрасте, а также после выдержки в коррозионных средах в течение двух и трех месяцев. Состав продуктов твердения образцов устанавливался методами рентгенофазового анализа (РФА) с использованием DIFFRAC plus Evaluation Package – EVASearch/Match, термогравиметрическим (ТГ-ДТГ) с использованием STA 443 F3 Jupiter simultaneous thermal analysis apparatus.

Коэффициент коррозионной стойкости рассчитывался путем деления значения прочности при сжатии образцов, выдержанных в коррозионной среде, к прочности при сжатии образцов, выдержанных в водопроводной воде.

Результаты и обсуждение. Как следует из данных, представленных в табл. 2, введение 5–20 % добавок ТГ повышает водопотребность теста с 26 до 29 %. Замена портландцемента термоактивированной глиной при этом содержании закономерно увеличивает начало схватывания с 40 до 100 мин, а конец с 240 до 320 мин. Прочность образцов портландцемента с добавкой ТГ остается на уровне бездобавочного при содержании, не превышающем 15 %, по-

Таблица 2. **Влияние добавок ТГ на свойства теста и камня смешанного портландцемента**
Table 2. **The effect of TG additives on the properties of dough and mixed portlandcement stone**

Показатель	Содержание добавки ТГ, %				
	0	5	10	15	20
Нормальная густота, %	26	27	27,5	28	29
Сроки схватывания (начало/конец, мин)	40/240	45/250	50/260	70/280	100/320
Прочность при сжатии в возрасте 28 сут, МПа	55	60	56	55	48
Средняя плотность, г/см^3	2,235	2,226	2,210	2,200	2,095

Таблица 3. **Прочность при сжатии ($R_{сж}$, МПа) и коэффициент коррозионной стойкости образцов цементного камня (КС) в зависимости от вида ТГ и состава коррозионной среды**

Table 3. **Compressive strength and the coefficient of corrosion resistance of cement stone samples from the type of thermally activated clay and composition of the corrosive medium**

Среда	Продолжительность выдержки, мес	ПЦ0	ПЦ15
Водопроводная вода	2	55,4	55,2
	3	54,9	55,1
Дистиллированная вода	2	54,2/0,98	55,2/1,0
	3	53,2/0,97	54,5/0,99
5%-й раствор HNO_3	2	33,2/0,6	45,2/0,82
	3	32,1/0,58	44,6/0,81

этому для проведения исследования коррозионной стойкости изготавливались две серии образцов – на основе портландцемента бездобавочного (ПЦ0) и с добавкой 15 % ТГ (ПЦ15).

С целью исследования влияния добавок ТГ на коррозионную стойкость при первом виде коррозии образцы выдерживались в дистиллированной воде, при втором виде – в 5%-м растворе HNO_3. Результаты исследования влияния продолжительности выдержки и состава коррозионной среды на прочность при сжатии и коэффициент коррозионной стойкости образцов портландцементного камня на основе ПЦ0 и ПЦ15 приведены в табл. 3. Сравнение прочностных характеристик показывает, что после выдержки как в водопроводной и дистиллированной воде, так и в 5%-м растворе HNO_3, составы имеют близкие показатели по прочности. Что касается вида коррозионной среды, то если после выдержки в дистиллированной воде прочность при сжатии почти не снизилась, после выдержки в растворе HNO_3 показатели прочности при сжатии обоих составов снизились до 18 %.

Для определения механизма разрушения портландцементного камня под действием азотной кислоты проведены исследования состава продуктов твердения образцов на основе ПЦ0 и ПЦ15, результаты которых показаны на рис. 1, 2 и в табл. 4.

Рентгенофазовый анализ показал типичные для портландцементного камня кристаллические продукты реакции – портландит, эттрингит, моно-

Таблица 4. **Содержание портландита и эттрингита в образцах цементного камня на основе ПЦ0 и ПЦ15**

Table 4. **The content of portlandite and ettringite in cement stone samples based on PC0 and PC15**

Образец	Портландит, %	Эттрингит, %	Среда
ПЦ0/вода	31,8	15,9	Вода
ПЦ0/HNO_3	7,1	18,9	Вода
ПЦ15/вода	17,4	10,2	HNO_3
ПЦ15/HNO_3	2,3	14,6	HNO_3

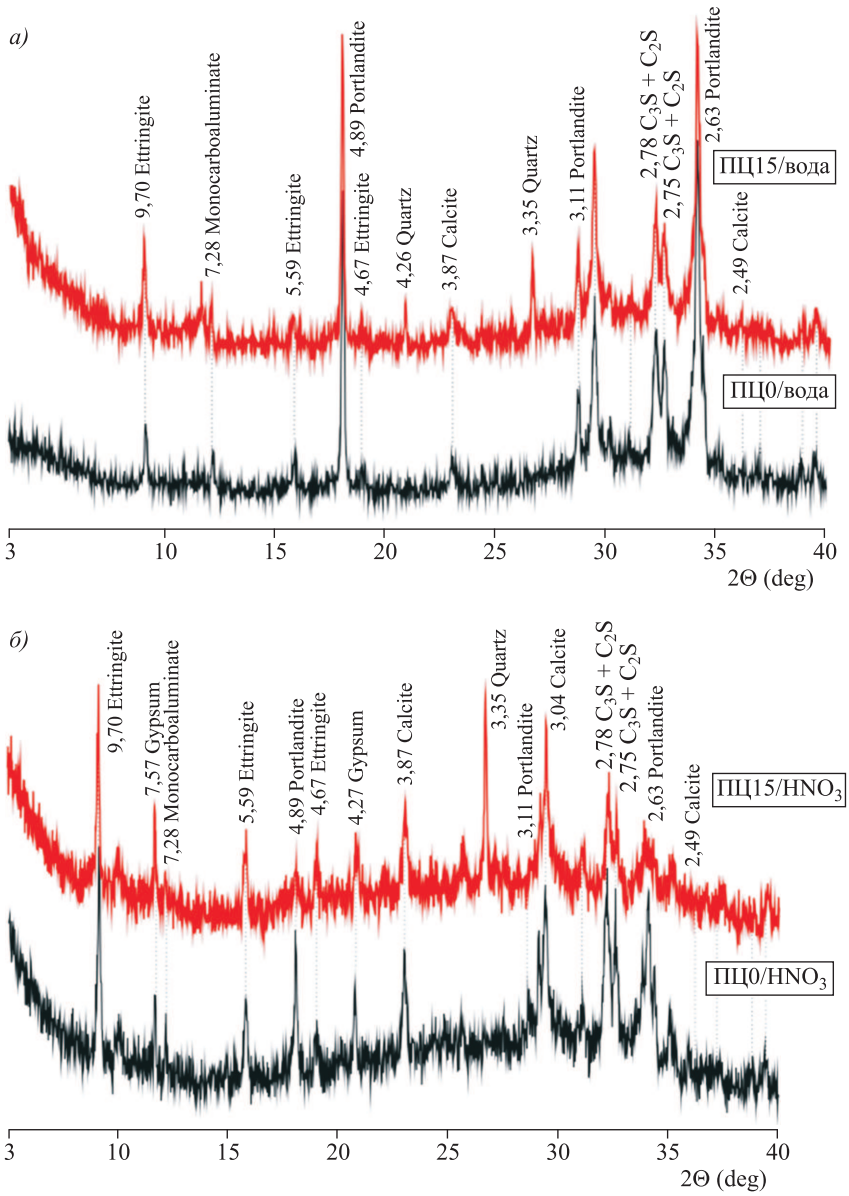

Рис. 1. Дифрактограммы образцов портландцементного камня на основе ПЦ0 и ПЦ15, выдержанных 3 мес в водопроводной воде (*а*) и в 5%-м растворе HNO_3 (*б*)

Fig. 1. Diffractograms of portland cement stone samples based on PC0 and PC15, aged for 3 months in tap water (*a*) and in 5% HNO_3 solution (*b*)

карбоалюминат, кальцит. Наибольшие изменения выявлены в содержании портландита и эттрингита. Согласно результатам определения количественного минералогического состава, введение добавки ТГ снизило содержание портландита в портландцементном камне с 31,8 до 17,4 %, что свидетельствует о пуццолановой реакции. Также снизилось содержание эттрингита с 15,9 до 10,2 %. Очевидно, введение ТГ влияет на состав и на содержание гидросиликатов кальция, однако ввиду разной степени закристаллизованности точное определение их содержания затруднено.

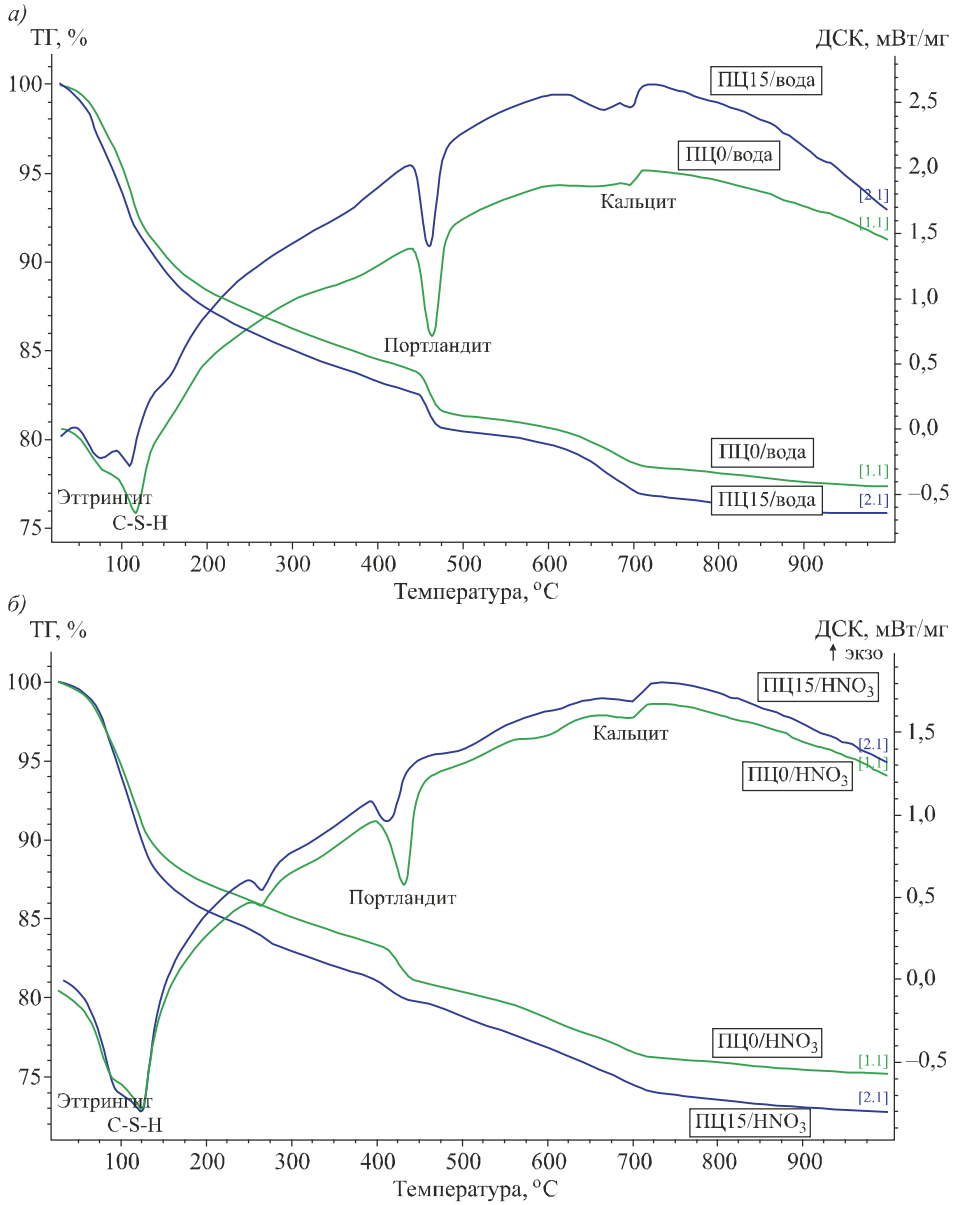

Рис. 2. Результаты термического анализа образцов портландцементного камня на основе ПЦ0 и ПЦ15, выдержанных 3 мес в водопроводной воде (*а*) и в 5%-м растворе HNO_3 (*б*)

Fig. 2. Rezults of thermal analysis of portland cement stone samples based on PC0 and PC15, aged for 3 months in tap water (*a*) and in 5% HNO_3 solution (*b*)

Выдержка образцов в растворе HNO_3 привела к существенному снижению содержания портландита – в бездобавочном составе с 31,8 до 17,4 МПа, а в смешанном составе с 7,1 до 2,3 МПа. Полученные результаты согласуются с данными Н.В. Кондратьевой и др. [15], установивших ускорение снижения прочностных показателей бетонных образцов после 3-месячной выдержки в растворе азотной кислоты. Вероятно, эти изменения являются результатом обменных реакций, протекающих с участием азотной кислоты

и кальцийсодержащих продуктов твердения (гидросиликатов кальция, портландита, эттрингита) и образованием хорошо растворимого в воде нитрата кальция $CaNO_3$. Значительное снижение прочности при сжатии образцов предположительно связано с вовлечением гидросиликатов кальция в обменные реакции, приводящие к их частичному разложению и уменьшению содержания, о чем свидетельствует падение интенсивности экзотермического пика в диапазоне 100–130 °C, обусловленного потерей связанной воды этими новообразованиями.

Заключение. Проведенные исследования показали, что термоактивированная глина со средним содержанием глинистых минералов (52 %) может использоваться в технологии композиционных цементов для замены 15 % портландцемента. Введение добавки термоактивированной глины не снижает прочностных характеристик и незначительно повышает коррозионную стойкость композиционных цементов при действии мягких вод и сред, содержащих азотную кислоту.

Список источников

1. *Miller S.A., John V.M., Pacca S.A., Horvath A*. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050 // Cement and Concrete Research. 2018. Vol. 114. P. 115–124.
2. *Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H*. Sustainable cement production–present and future // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. P. 642–650.
3. *Juenger M.C.G., Snellings R., Bernal S.* Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights // Cement and Concrete Research. 2019. Vol. 122. P. 257–273.
4. *Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F*. Kaolinitic calcined clays: factors affecting its performance as pozzolans // Construction and Building Materials. 2012. Vol. 28, no. 1. P. 276–281.
5. *Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L*. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. P. 113–122.
6. *Bratoev B., Doykov I., Ninov J., Lenchev A*. Pozzolanic activity assessment of calcined clays with complex minerals content // Advances in Cement Research. 2018. Vol. 30, no. 3. P. 103–112.
7. *Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gaifullin A.R*. Influence of the addition of dispersed fine polymineral calcined clays on the properties of porland cement // Advances in Cement Research. 2017. Vol. 29, no.1. P. 21–32.
8. *Кузьменко М.К., Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н.* Влияние термоактивированных глин на свойства цемента // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35, № 4. С. 61–63.
9. *Ермилова Е.Ю., Буланов П.Е., Рахимов Р.З., Камалова З.А., Стоянов О.В*. Композиционный портландцемент с добавками термоактивированных глин // Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2018. № 3. С. 21–27.
10. *Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F*. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays // Cement and Concrete Composites. 2013. Vol. 37, no. 3. P. 319–327.
11. *Alujas A., Fernandez R., Quintana R., Scrivener K.L., Martirena F*. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration // Applied Clay Science. 2015. Vol. 108. P. 94–101.

12. *Taylor-Lange S.C., Lamon E.L., Riding K.A., Juenger M.C.G.* Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials // Applied Clay Science. 2015. Vol. 108. P. 84–93.
13. *Хозин В.Г., Хохряков О.В., Козлов Р.В.* Экологический рейтинг «карбонатных» цементов низкой водопотребности и бетонов на их основе // Известия КГАСУ. 2021. № 2. С. 60–66.
14. *Халиуллин М.И., Файзрахманов И.И.* Влияние пластифицирующей добавки на состав композиционного гипсового вяжущего с применением термоактивированной глины // Известия КГАСУ. 2019. № 3. С. 190–196.
15. *Кондратьева Н.В., Алфименкова А.Ю.* Исследование способов повышения коррозионной стойкости железобетонных конструкций. Ч. 2 // Градостроительство и архитектура. 2020. Т. 10, № 3. С. 15–20.

References

1. *Miller S.A., John V.M., Pacca S.A., Horvath A.* Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. *Cement and Concrete Research*. 2018; 114: 115–124.
2. *Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H.* Sustainable cement production–present and future. *Cement and Concrete Research*. 2011; 41: 642–650.
3. *Juenger M.C.G., Snellings R., Bernal S.* Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. *Cement and Concrete Research*. 2019; 122: 257–273.
4. *Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F.* Kaolinitic calcined clays: factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials*. 2012; 28 (1): 276–281.
5. *Fernandez R., Martirena F., Scrivener K.L.* The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*. 2011; 41: 113–122.
6. *Bratoev B., Doykov I., Ninov J., Lenchev A.* Pozzolanic activity assessment of calcined clays with complex minerals content. *Advances in Cement Research*. 2018; 30 (3): 103–112.
7. *Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gaifullin A.R.* Influence of the addition of dispersed fine polymineral calcined clays on the properties of porland cement. *Advances in Cement Research*. 2017; 29 (1): 21–32.
8. *Kuzmenko M.K., Dmitrieva M.K., Potapova E.N.* The effect of thermally activated clays on the properties of cement. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii = Advances in chemistry and chemical technology*. 2021; 35 (4): 61–63. (In Russ.).
9. *Ermilova E.Yu., Bulanov P.E., Rakhimov R.Z., Kamalova Z.A., Stoyanov O.V.* Composite portland cement with additives of thermally activated clays. *Remont. Vosstanovleniye. Modernizatsiya = Repair. Recovery. Modernization*. 2018; (3): 21–27. (In Russ.).
10. *Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F.* Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites*. 2013; 37 (3): 319–327.
11. *Alujas A., Fernandez R., Quintana R., Scrivener K.L., Martirena F.* Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*. 2015; 108: 94–101.
12. *Taylor-Lange S.C., Lamon E.L., Riding K.A., Juenger M.C.G.* Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. *Applied Clay Science*. 2015; 108: 84–93.

13. *Khozin V.G., Khokhryakov O.V., Kozlov R.V*. Ecological rating of «carbonate» cements of low water demand and concretes based on them. *Izvestiya KGASU = News of KGASU*. 2021; (2): 60–66. (In Russ.).
14. *Khaliullin M.I., Fayzrakhmanov I.I*. The effwct of a plasticizing additive on the composition of a composite gypsum binder using thermally activated clay. *Izvestiya KGASU = News of KGASU*. 2019; (3): 190–196. (In Russ.).
15. *Kondrat'eva N.V., Alfimenkova A.Yu*. Investigation on ways to increase the corrosion resistance of reinforced concrete structures. P. 2. *Gradostroitel'stvo i arkhitektura = Urban planning and architecture*. 2020; 10 (3): 15–20. (In Russ.).

Информация об авторах

Н.Р. Рахимова – доктор технических наук, профессор
Р.Р. Сагдиев – кандидат технических наук, доцент
А.Ф. Ахметгараева – студент
А.Н. Хизбуллина – студент

Information about the authors

N.R. Rakhimova – DSc, Professor
R.R. Sagdiev – PhD, Ass. Professor
A.F. Akhmetgaraeva – Student
A.N. Khizbullina – Student

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 20.08.2021
Одобрена после рецензирования 20.09.2021
Принята к публикации 27.09.2021

The article was submitted 20.08.2021
Approved after reviewing 20.09.2021
Accepted for publication 27.09.2021