

РОЛЬ КАЛЬЦИТУ В ДЕКОРАТИВНИХ ШЛАКОЛУЖНИХ ЦЕМЕНТАХ

THE ROLE OF CALCITE IN DECORATIVE SLAG-ALKALI CEMENTS

Кривенко П. В., д.т.н., проф., <http://orcid.org/0000-0001-7697-2437>, **Гоц В. І., д.т.н., проф.,** <http://orcid.org/0000-0001-7702-1609>, **Гелевера О. Г., к.т.н., доц.,** <http://orcid.org/0000-0002-6285-9780>, **Рогозіна Н. В., аспірант,** <http://orcid.org/0000-0001-9621-4246>, (Київський національний університет будівництва і архітектури)

Krivenko P.V., Ph.D., Prof., , <http://orcid.org/0000-0001-7697-2437>, **Gots V.I., Ph.D., Prof.,** <http://orcid.org/0000-0001-7702-1609>, **Gelevera O.G., Ph.D., Associate Professor,** <http://orcid.org/0000-0002-6285-9780>, **Rogozina N. V., graduate student,** <http://orcid.org/0000-0001-9621-4246>, Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture

Представлено результати досліджень впливу карбонатної добавки у значній кількості ($\geq 24\%$) на фізико-механічні, технологічні та експлуатаційні властивості шлаколужних декоративних цементів та розчинів на їх основі. Встановлено позитивний вплив добавки карбонату кальцію в оптимальній кількості на процеси структуроутворення декоративного шлаколужного цементного каменю, що виражалось у поглибленні та прискоренні процесів гідратації, зменшенні міграції та масопереносу іонів натрію на поверхню розчинів та бетонів і більш глибокому їх хімічному зв'язуванні, зменшенні тепловиділення, підвищенні однорідності мікроструктури. Добавка дрібнодисперсного кальциту в оптимальній кількості сприяє підвищенню міцності, щільності, морозостійкості, зменшенню усадки. Потенційно це може позитивно позначитись на корозійній стійкості, непроникності. Встановлено, що водоутримуюча здатність свіжоприготованих у лабораторних умовах шлаколужних декоративних розчинів складає 95...97%. Введення добавки КМЦ підвищує цей показник до рівня 96...98,6% з одночасним покращенням реологічних властивостей розчину. Крім того, наявність водоутримуючої добавки потенційно знижує ризик появи висолів та тріщин.

The results of studies of the influence of a carbonate additive in a significant amount ($\geq 24\%$) on the physical-mechanical, technological and operational properties of slag-alkaline decorative cements and mortars based on them are presented. A positive effect of the addition of calcium carbonate in the optimal

amount on the processes of structure formation of decorative slag-alkali cement stone was established, which was expressed in deepening and accelerating the processes of hydration, reducing the migration and mass transfer of sodium ions to the surface of mortars and concretes and their deeper chemical binding, homogeneity of the microstructure. The addition of finely dispersed calcite in the optimal amount helps to increase strength, density, frost resistance, and reduce shrinkage. Potentially, this can have a positive effect on corrosion resistance, impermeability. It has been established that the water-holding capacity of slag-alkaline decorative mortars freshly prepared in laboratory conditions is 95...97%. The introduction of CMC additive increases this indicator to the level of 96...98.6% with the improvement of the rheological properties of the solution. In addition, the presence of a water-retaining additive potentially reduces the risk of efflorescence and cracking.

Ключові слова. Шлаколужні декоративні цементы і розчини, структуроутворення, міцність, морозостійкість, водоутримання. Slag-alkaline decorative cements and mortars, structure formation, strength, frost resistance, water retention.

Вступ. Білі та декоративні цементы користуються заслуженою популярністю і високим попитом у будівельній індустрії завдяки можливості реалізувати за їх допомогою сміливі і цікаві дизайнерські рішення в архітектурі.

Але вони суттєво дорожчі за звичайні портландцементы за рахунок високих енергозатрат, більш чистої і дефіцитної сировини та додаткових технологічних прийомів по відбілюванню клінкеру [1-4], не скрізь виробляються та імпортуються у багатьох країнах.

Тому використання декоративних шлакових лужно-активованих цементів, (шлаколужних цементів) може стати життєво важливою альтернативою у виробництві білих та кольорових цементів. Вони більш екологічні, так як при їх виробництві використовуються відходи та побічні продукти металургійної й хімічної промисловості, дозволяють значно зменшити енергозатрати і собівартість, вони багатофункціональні, довговічні і, таким чином, відповідають основним світовим тенденціям у сфері в'язучих матеріалів [5].

При виробництві шлаколужних декоративних цементів у якості відбілювачів використовуються оксид титану (рутил) та збагачений каолін і кальцит з високим ступенем білизни. І якщо вплив оксиду титану та каоліну не тільки на відбілювання, але й на інші властивості шлаколужного декоративного цементного каменю достатньо детально розглянуто в [6,7], то вплив кальциту на структуроутворення, фізико-механічні та експлуатаційні властивості таких цементів досліджено недостатньо.

Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень

У виконаних раніше дослідженнях [8-10] увага, головним чином, акцентувалась на отриманні цементів з достатньо високим ступенем білизни.

У роботах дослідників [11, 12] розглядалось використання $CaCO_3$, але у клінкерних в'язучих системах і в якості наповнювача.

У роботах [13, 14] досліджено вплив невеликої кількості $CaCO_3$ на міцність і строки тужавлення геоцементу на основі золи виносу.

Таким чином, метою даних досліджень є визначення всебічної ролі та впливу достатньо великої кількості кальциту на декоративні властивості, структуроутворення й основні фізико-механічні і експлуатаційні характеристики шлаколузних цементів.

Сировинні матеріали та методи досліджень

У дослідженнях, як алюмосилікатна складова цементу, був використаний доменний гранульований шлак з хімічним складом представленим у Табл.1.

Таблиця 1

Хімічний склад шлаку

Сировина	Вміст оксидів, % мас.										M _o
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	SO ₃	MnO	TiO ₂	в.п.п.	Σ	
Шлак Дніпро-дзержинський	37,90	6,85	45,35	5,21	0,35	2,6	0,11	0,31	1,31	99,99	1,13

Ступінь помелу шлаку становила 4414 см²/г за Блейном. Шлак подрібнювався у млині з алубітовими (високоглиноземистими) мелючими тілами і футеровкою.

Як лужний компонент був використаний метасилікат натрію пентагідрат ($Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$) у вигляді негігроскопічного порошку у кількості 10%.

Як відбілююча добавка використовували карбонат кальцію (тонкодисперсний мармур) з білизою 96%, середній розмір частинок 6...9 мкм.

Технологічні та фізико-механічні властивості шлаколузних розчинів визначалися відповідно до діючих в Україні державних стандартів і методик.

Суміші готувалась виконувалося традиційним способом – замішуванням з водою в'язучої композиції "шлак + лужний компонент + добавка".

Для виготовлення зразків-балочок 4×4×16 см складу 1:3 із суміші нормальної консистенції використовувався стандартний пісок Гусарівського родовища Харківської області. Усі компоненти перемішувалися у стандартному лабораторному змішувачі типу Hobart.

Міцність визначалася відповідно до [15], водоутримувальна здатність – згідно з [16], морозостійкість – згідно [17].

Тепловиділення гідратованих цементних композицій визначалося ізотермічним (термосним) методом [18]. Мікрофотографії та елементний аналіз виконували за допомогою растрового скануючого електронного мікроскопа з мікροаналізатором PEMA 102-02.

Результати досліджень

Згідно з [6], для забезпечення білизні шлаколужних цементів на рівні $\geq 70\%$ кількість добавки $CaCO_3$ має становити $\geq 24\%$.

Відповідно до даних рентгенофазового аналізу (Рис.1), фазовий склад декоративних лужних цементів без відбілюючих добавок представлений тоберморитом ($d - 0,55; 0,333; 0,307; 0,296; 0,281; 0,215; 0,187; 0,281; 0,182$ нм), ксонотлітом ($d - 0,3871; 0,3061; 0,2021; 0,193$ нм), кальцитом ($d - 0,383; 0,302; 0,281; 0,227; 0,209; 0,191; 0,187$ нм).

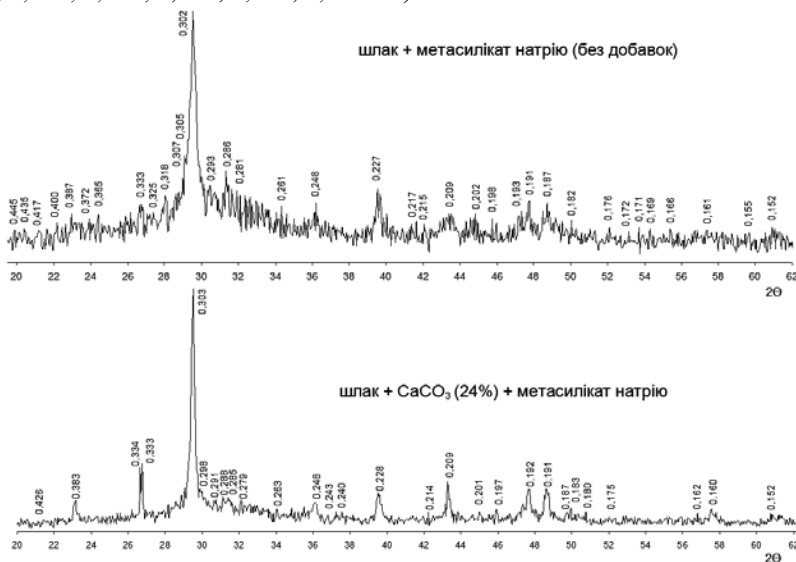


Рис. 1. Рентгенограми шлаколужних декоративних цементів, гідратованих 28 діб

Склад з 24% $CaCO_3$ представлений $CSH(B)$ ($d - 0,304; 0,28; 0,180$ нм), тоберморит-гелем ($d - 0,305; 0,279; 0,18$ нм), тоберморитом ($d - 0,33; 0,307; 0,298; 0,285; 0,24; 0,214; 0,201; 0,183$ нм), кальцитом ($d - 0,383; 0,303; 0,248; 0,228; 0,209; 0,192; 0,191$ нм) і кварцом ($d - 0,426; 0,334; 0,183; 0,152$ нм). Судячи з чітко окреслених дифракцій, ступінь закристалізованості гідратних новоутворень вища, ніж у складі без добавки кальциту.

Дослідження морфології поверхонь і сколів зразків (Рис.2) показало, що спостерігаються такі види частинок – пластинчасті кристали з шаруватою структурою; ниткоподібні кристали; сфероліти та гексагональні пластини; зерна неправильної форми та просторові скупчення невизначеної форми.

За допомогою мікроаналізу елементного складу та результатів РФА встановлено, що пластинчасті та ниткоподібні кристали притаманні низькоосновним ГСК; сфероліти та гексагональні пластини – гідроалюмосилікатним новоутворенням лужного або лужно-лужноземельного складу; просторові аморфні скупчення невизначеної

форми – різним гелям. Аналіз сколів представлений безпосередньо на мікрофотографіях (Рис.2). Отримана мікроструктура цементного каменю однорідна та бездефектна.

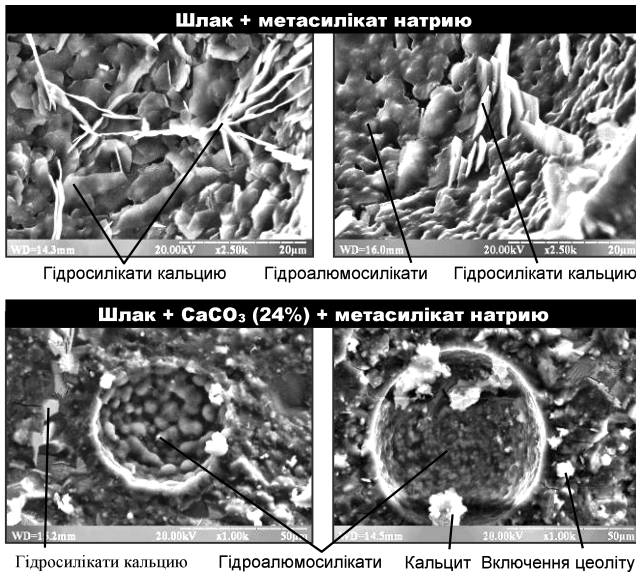


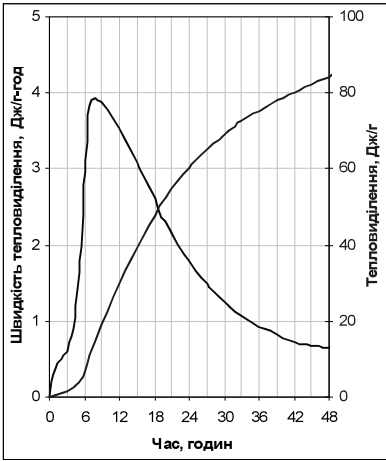
Рис.2. Електронні мікрофотографії поверхні сколів зразків шлаколужного цементного каменю різного складу

На Рис.3 представлені криві тепловиділення декоративних шлаколужних цементів залежно від їхнього складу.

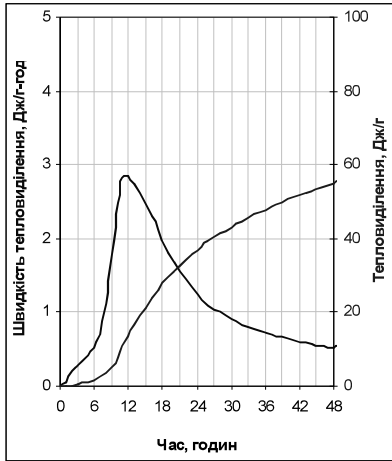
При замішуванні в'язучих композицій водою практично відразу починається тепловиділення, природа якого пов'язана з хемосорбційними процесами, розчиненням (диспергуванням) шлакового скла з утворенням лужних колоїдних золів, спонтанною їх коагуляцією та формуванням кристалічної структури в'язучої системи.

Видно, що введення відбілювальної добавки знижує загальне тепловиділення з 84,2 Дж/г до 55,1 Дж/г. Пік тепловиділення зміщується з 7,5 години (у композиції без добавки) до 11 години (у композиціях з добавкою). Це відбувається, насамперед, за рахунок зменшення частки шлаку в композиції.

Загальне тепловиділення складу з кальцитом знаходиться на рівні тепловиділення портландцементів марок М400...М500 (класів 32,5R...42,5R).



а



б

Рис.3 Тепловиділення шлаколузних декоративних цементів:

а – "шлак + метасиликат натрію"; б – "шлак + $CaCO_3$ (24%) + метасиликат натрію";

Прискорення процесів зв'язування іонів Na^+ у складі новоутвореного цементного каменю запобігає висолоутворенню на поверхні бетонів та розчинів у процесі експлуатації. За допомогою растрового скануючого мікроскопа з мікроаналізатором був виконаний аналіз рівномірності розподілу іонів Na^+ від поверхні зразка вглиб до центру.

Вплив добавки кальциту на міграцію іонів Na^+ у цементному шлаколузному камені показано на Рис.4 та Рис.5.

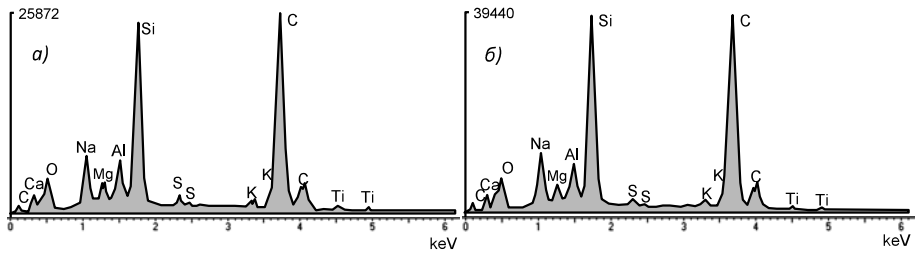


Рис.4 Розподіл елементів у зразку цементного тіста складу "шлак + метасиликат натрію": а – у центрі зразка; б – на поверхні зразка

Виходячи із вмісту у системі "шлак + метасиликат натрію" (Рис.4) $Na_2O = 20,52\%$ у центрі зразка та $Na_2O = 34,67\%$ на поверхні зразка, а також вмісту CO_2 у центрі зразка 0% , а на поверхні – 33% можна припустити, що

відсутність добавки певним чином впливає на підвищення міграції незв'язаного луку до поверхні зразка з карбонізацією на поверхні до кальцинованої соди. У зв'язку з цим є певна можливість появи висолів на поверхні зразка.

У зразках з добавкою $CaCO_3$ (Рис.5) розподіл $Na_2O = 17,56\%$ у центрі та $16,64\%$ на поверхні зразка вказує на відсутність масопереносу луку та зв'язування його у гідроалюмосилікати, що узгоджується з [11] про поглиблення процесів гідратації шлакових цементів у присутності $CaCO_3$. Більш висока кількість CO_2 на поверхні – $31,53\%$ порівняно з центром – $17,49\%$ може бути пояснена наявністю досить великої кількості у в'язучій композиції добавки $CaCO_3$ – 24% та карбонізацією гідратних кальцієвих новоутворень з додатковим ефектом відбілювання.

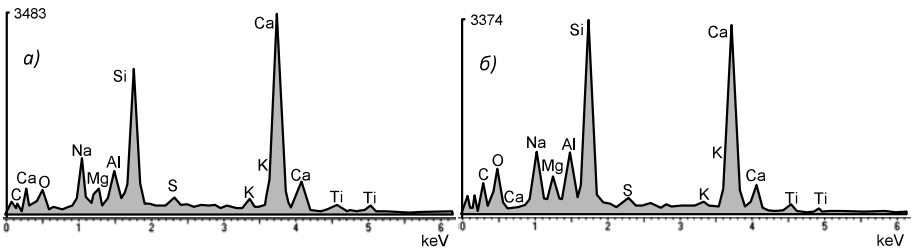


Рис.5 Розподіл елементів у зразку цементного тіста складу "шлак + $CaCO_3$ (24%) + метасилікат натрію": а – у центрі зразка; б – на поверхні зразка

На Рис.6 представлена кінетика набору міцності шлаколузних в'язучих складу 1:3 (в'язуче : пісок) без добавки і з відбілювальною добавкою $CaCO_3$ у кількості 24%, 30% і 40%.

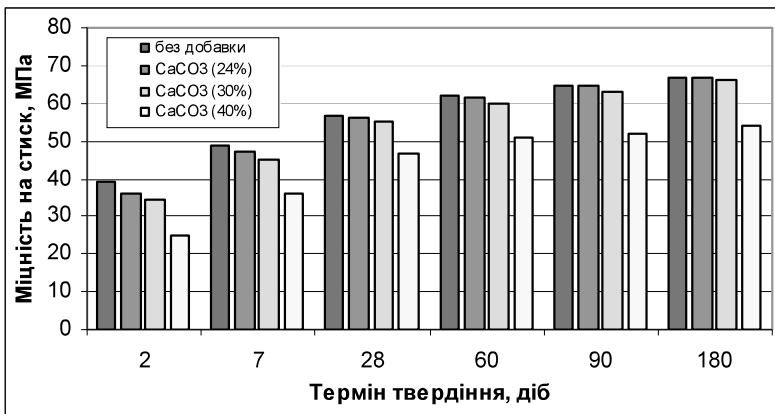


Рис.6. Міцність шлаколузних декоративних цементів

Як видно з Рис.6, незважаючи на доволі значну кількість добавки – 24%, зниження міцності на 3,7...9,1% у порівнянні зі складом без добавки спостерігалось лише у початкові терміни твердіння (2...7 доба). Далі ця різниця поступово зменшувалась і на 60...90 добу вона практично зникла. Це може бути пояснене тим, що розмір частинок карбонату кальцію (6...9 мкм) співставний з розміром відкритих капілярних пор цементного каменю, що сприяє ущільненню мікроструктури цементного каменю через заповнення зернами добавки вакансій у зазорах між зернами цементу, і підвищенням дисперсії продуктів гідратації, для яких мікрочастинки кальциту служать центрами кристалізації [19-21].

Склади з 30% добавки $CaCO_3$ також продемонстрували прийнятну кінетику набору міцності. Суттєве зниження міцності спостерігалось при кількості добавки 40%.

Очевидно, що кількість добавки понад 30% є надлишковою, яка вже не кальматує пори, не задіяна у структуроутворенні і є деструктивним баластом, який погіршує характеристики цементного каменю.

Усадка визначалась з використанням цементно-піщаних зразків-балочок $4 \times 4 \times 16$ см складу 1:3. Результати досліджень впливу кількості добавки $CaCO_3$ на усадку декоративних шлаколузних цементів представлені на Рис.7.

Як видно з Рис.7, найменша усадка на момент стабілізації спостерігається у зразків з добавкою 24% $CaCO_3$ – 0,54 мм/м. Ненабагато більша усадка у складу з 30% $CaCO_3$ – 0,55 мм/м. Усадка складу без добавки – 0,61 мм/м. Найбільш висока усадка у присутності 40% добавки кальциту – 0,7 мм/м.

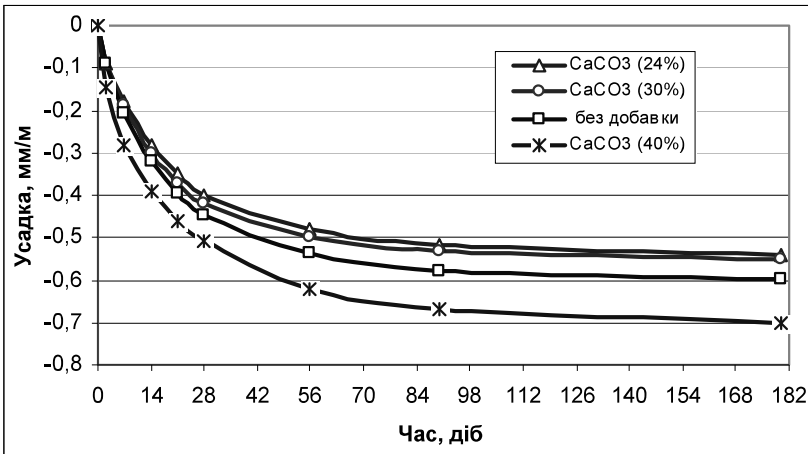


Рис.7 Власні деформації усадки шлаколузних декоративних цементів

Таким чином, добавка кальциту у кількості 24% є оптимальною не тільки з точки зору забезпечення білизні не нижче 70% , а й з точки зору міцності і деформативності.

У Табл.2 представлені результати випробувань декоративних шлаколузних цементів на стійкість до заморожування та відтавання. Випробовувалися зразки у вигляді балочок 4×4×16 см складу 1:3 (цемент : пісок), які тверділи у нормальних стандартних умовах протягом 28 діб. Випробування обмежувалися 150 циклами заморожування / відтавання виходячи з міркувань доцільності.

Таблиця 2

Морозостійкість шлаколузних декоративних цементів

Склад	Міцність після 28 діб, МПа	Зміна міцності, %, після циклів заморожування / відтавання				Марка за морозостійкістю
		45	75	100	150	
		F75	F110	F150	F200	
Без добавки	56,7	-0,33	-1,85	-2,7	-3,87	F200
З добавкою CaCO ₃ (24%)	56,0	+1,21	+0,83	-0,52	-1,73	F200

Після 150 циклів заморожування / відтавання (що еквівалентно F200) втрати маси зразків були відсутні, максимальне падіння міцності склало 3,87%, лушення поверхні зразків не спостерігалось. Таким чином, згідно з даними випробувань, представленими у Табл.2, усі зразки відповідають марці F200 за морозостійкістю. І хоча обидва склади успішно пройшли тест на F200, видно, що склад з добавкою кальциту пройшов його з меншими втратами.

Випробування на водоутримання виконувались відповідно до методики, викладеної у ДСТУ Б В.2.7-239:2010 Будівельні матеріали. Розчини будівельні. Методи випробувань (EN 1015-11:1999, NEQ).

Згідно з результатами випробувань цементно-піщаних розчинів складу 1:3, приготованих у лабораторних умовах, склад без добавки мав водоутримуючу здатність 95%, склад з добавкою 24% карбонату кальцію – 97%. Введення водоутримуючої добавки КМЦ у кількості 0,25% від маси цементу додатково на 1...2% покращує утримуючу здатність і зменшує ризик появи висолів.

Висновки

У результаті проведених досліджень встановлено вплив карбонатної добавки у значній кількості (24...40%) на фізико-механічні, технологічні та експлуатаційні властивості шлаколузних декоративних цементів та розчинів на їх основі.

Встановлено позитивний вплив добавки карбонату кальцію в оптимальній кількості на процеси структуроутворення декоративного шлаколузного

цементного каменю, що виражалось у поглибленні та прискоренні процесів гідратації, зменшенні міграції та масопереносу іонів натрію на поверхню розчинів та бетонів і більш глибокому їх хімічному зв'язуванні, зменшенні тепловиділення, підвищенні однорідності мікроструктури.

Добавка дрібнодисперсного кальциту в оптимальній кількості сприяє підвищенню міцності, щільності, морозостійкості, зменшенню усадки. Потенційно це може позитивно позначитись на корозійній стійкості, непроникності.

Встановлено, що водоутримуюча здатність свіжоприготованих у лабораторних умовах шлаколуужних декоративних розчинів складає 95...97%. Введення добавки КМЦ підвищує цей показник до рівня 96...98,6% з одночасним покращенням реологічних властивостей розчину. Крім того, наявність водоутримуючої добавки потенційно знижує ризик появи висолів та тріщин.

Подяка

Автори висловлюють подяку Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку проекту (реєстраційний № 1020U001010), який виконується за рахунок бюджетного фінансування в 2021...2022 рр.

1. Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Саницкий М.А., Руденко И.И. Щелочные цементы: монография. Киев : ООО "Основа", 2015. 448 с.

Krivenko P.V., Runova R.F., Sanickij M.A., Rudenko I.I. Shhelochnye cementy: monografija. Kiev : ООО "Osnova", 2015. 448 p. (in Russian).

2. Чистяков Г.И. Влияние условий отбеливания клинкера на декоративные свойства цементов / В кн.: *Шестой международный конгресс по химии цемента*. Москва : 1976. т.3. С. 158-161.

Chistjakov G.I. Vlijanie uslovij otbelivaniya klinkera na dekorativnye svojstva cementov / V kn.: *Shestoj mezhdunarodnyj kongress po himii cementa*. Moskva : 1976. T.3. pp. 158-161. (in Russian).

3. Лучинский Г. П. Химия титана. Москва : Изд-во "Химия", 1971. 470 с.

Luchinskij G. P. Himija titana. Moskva : "Himija". 1971. 470 p. (in Russian).

4. Simons P. Y., Dachille F. The structure of TiO₂ II, a high-pressure phase of TiO₂. *Acta Crystallographica*. 1976. V.23. №2. P. 334-336.

5. Krivenko P. Alkali-Activated Materials – 55 Years of Experience *Proc. of the International Conference on Alkali-Activated Cement and Concretes* (Chongqing, China). 2014. P. 1-5.

6. Gots V I, Gelevera A G, Petropavlovsky O N, Rogozina N V, Smeshko V V Influence of whitening additives on the properties of decorative slag-alkaline cements. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – Innovative Technology in Architecture and Design* (ITAD 2020). Vol. 907. – 012033. <https://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/907/1/012033>

7. P V Krivenko, A G Gelevera, O Yu Kovalchuk, N V Rogozina Influence of the chemical composition of blast-furnace slag on the whiteness of decorative slag-alkaline cements. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. DOI: 10.1088/1757-899X/1164/1/012040

8. Krivenko P. V., Kovalchuk A. Yu. Management of the decorative properties of alkali

cements. *Scientific Bulletin of Construction*. 2019. Vol. 2, No 95. (Kharkiv). pp. 280-285. DOI: [10.29295/2311-7257-2019-96-2-280-285](https://doi.org/10.29295/2311-7257-2019-96-2-280-285)

9. Krivenko P V, Kovalchuk A Yu and Ostrovska L M 2011 Studying of possibility of increase of slag-alkali cements whiteness degree. *Collection "Building materials, producters and technical equipment"* 41 (Kyiv, Research Institute of Building Materials and Products) pp 10-14

10. Krivenko P, Petropavlyskyy O, Puskar V and Ostrovska L 2011 Decorative alkaline cements *IV Intern. Symp: Non-Traditional cement & Concrete* (Brno) pp 257- 265

11. O.S. Borziak, A.A. Plugin, S.M. Chepurna, O.V. Zavalniy, O.A. Dudin. The effect of added finely dispersed calcite on the corrosion resistance of cement compositions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. vol. 708. 012080. doi:10.1088/1757-899X/708/1/012080.

12. S. Chepurna, O. Borziak, S. Zubenko. Concretes, Modified by the Addition of High-Diffused Chalk, for Small Architectural Forms. *MSF*. 2019. vol. 968, P. 82-88. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.968.82>.

13. Lee WKW, van Deventer JSJ. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement Concrete Res* 2002;32(4):577-84.

14. Lee WKW, van Deventer JSJ. The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers. *Colloid Surf A* 2002;211(2-3):115-26.

15. ДСТУ EN 196-1:2019 (EN 196-1:2016, IDT) Методи випробування цементу. Частина 1. Визначення міцності. Київ : Мінбуд України, 2020. – 25 с.

DSTU EN 196-1:2019 (EN 196-1:2016, IDT) Metody vyprobuvannya cementu. Chastyna 1. Vyznachennja micnosti. Kyi'v : Minbud Ukraini, 2020. – 25 p. (in Ukrainian).

16. ДСТУ Б В.2.7-239:2010 Будівельні матеріали. Розчини будівельні. Методи випробувань (EN 1015-11:1999, NEQ).

DSTU B V.2.7-239:2010 Budivel'ni materialy. Rozchyny budivel'ni. Metody vyprobuvannya (EN 1015-11:1999, NEQ). (in Ukrainian).

17. ДСТУ Б В.2.7-47-96 Бетони. Методи визначення морозостійкості. Загальні вимоги (ГОСТ 10060.0-95) Київ : Державний комітет у справах міського будівництва та архітектури, 1997. – 15 с.

DSTU B V.2.7-47-96 Betony. Metody vyznachennja morozostijkosti. Zagal'ni vymogy (GOST 10060.0-95) Kyi'v : Derzhavnyj komitet u spravah mis'kogo budivnyctva ta arhitektury, 1997. – 15 p. (in Ukrainian).

18. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих веществ. Москва: Высшая школа, 1973. 504 с.

Butt Ju.M., Timashev V.V. Praktikum po himicheskoy teh-nologii vjashushhih veshhestv. Moskva: Vysshaja shkola. 1973. 504 p. (in Russian).

19. Kovalchuk O, Grabovchak V and Govdun Y 2018 Alkali activated cements mix design for concretes application in high corrosive conditions *Matec Web Conferences* 230 03007.

20. Kropyvnytska T, Semeniv R, Kotiv R, Kaminsky A and Hots V 2019 Studying the effect of nanoliquids on the operational properties of brick building structures *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 5/6 (95) 27–32.

21. Lutskin Y, Shynkevych O, Myronenko I, Zakabluk S and Surkov O 2018 *Matec Web Conferences* 230 03011.