

УДК 666.94

Б.Р. Панчук

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів

## **ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ В’ЯЖУЧИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ РОМАНЦЕМЕНТУ ТА ГІДРАВЛІЧНОГО ВАПНА**

© Панчук Б.Р., 2013

Розглянуто основні тенденції розвитку реставраційних матеріалів у Європі. Наведено основні способи оптимізації в’язучих композицій на основі романцементу та гідралічного вапна та визначено технологічні параметри одержання романцементу та гідралічного вапна з мергелів та мергелястих вапняків Галичини. Показано можливість застосування добавок-сповільнювачів гідратації модифікованих в’язучих та встановлено їх вплив на фізико-механічні властивості досліджуваних композицій.

**Ключові слова:** мергель, мергелястий вапняк, романцемент, гідралічне вапно, сода, борна кислота, сахароза, лимонна кислота.

The basic problems of development of restoration materials in Europe are considered. The basic ways of optimizing the binder compositions based on roman cement and hydraulic lime are presented and the technological parameters of formation of roman cement and hydraulic lime with marl and marlaceous limestone of Galicia are determined. The possibility of the use of additives- retarders of hydration of modified binders is showed and their influence on physical and mechanical properties of the studied compositions is established.

**Key words:** marl, marlaceous limestone, roman cement, hydraulic lime, sodium, boric acid, saccharose, citric acid.

**Постановка проблеми.** Романцемент та гідралічне вапно – історичні зв’язні матеріали, що широко використовувались в Європі та світі упродовж XVIII–XX століть. Безліч архітектурних пам’яток Скандинавії, Австрії, Німеччини, Англії, Франції та української Галичини побудовані на основі дрібнозернистих розчинів з гідралічного вапна та романцементу. Це підтверджують наукові дослідження багатьох зарубіжних та українських вчених-дослідників цієї епохи. В наш час постало питання їх збереження, консервації та реставрації [1]. Сучасні суміші на основі портландцементу, будівельного гіпсу чи вапна не придатні для реставрації даних об’єктів, оскільки мають зовсім інші

фізико-хімічні властивості. Використання звичайного цементу призводить до швидкого руйнування архітектурних пам'яток та цілковитої їхньої втрати. У зв'язку з цим європейськими вченими на початку XXI століття започатковано міжнаціональний проект ROCEM, метою якого було відновлення забутих технологій виробництва романцементу та синтез оптимізованого в'язучого матеріалу з чітко встановленими фізико-хімічними показниками [2].

Романцемент та гідралічне вапно належать до класу білітових цементів з різним вмістом вільного вапна. Мінералогічний склад досліджуваних в'язучих матеріалів переважно представлений декількома модифікаціями біліту  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (залежно від температури випалу), сумішшю алюмініатів кальцію складу CA, C<sub>5</sub>A<sub>3</sub>, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, незначною кількістю кальцієвого фериту C<sub>2</sub>F, аморфною глинистою складовою, вільним CaO, нерозкладеним вапняком та мінералами: геленітом C<sub>2</sub>AS, браунміллеритом. Кількість та співвідношення між вище наведеними складовими компонентами переважно залежать від хімічного складу сировинних матеріалів та параметрів одержання в'язучого [3, 4, 5].

На теренах України та в країнах пострадянського простору промислове виробництво романцементу відсутнє. Це пов'язано із нестабільністю складу сировинної бази для виробництва романцементу, складним технологічним режимом випалу, а також відсутністю стабільного ринку збуту. Окрім цього одержаний цемент характеризується скороченими термінами тужавіння (початок тужавіння менше 5 хв), що ускладнює технологію його використання на об'єктах реставрації.

Аналіз властивостей та оптимального складу в'язучих композицій дасть змогу створити якісно новий реставраційний матеріал, який буде придатний для відновлення багатьох історичних об'єктів Галичини та України загалом.

**Мета роботи.** Визначення фізико-механічних характеристик романцементу та гідралічного вапна, підбір та оцінка ефективності добавок-регуляторів тужавіння синтезованих в'язучих речовин, оптимізація складу дрібнозернистого бетону для реставрації історичних будівель.

**Методи досліджень і матеріали.** Для синтезу в'язучих використовували мергелі різного хімічного складу Межигірського родовища (Івано-Франківська обл.). Мергелі – це породи осадового походження, що є сумішшю дрібнодисперсних частинок кальциту, глини з домішками доломіту, дрібнозернистого кварцового піску і польового шпату. Структура мергелів залежно від глибин і залягання: щільна та тверда або землисто-рихла. Залягають мергелі переважно у вигляді шарів, що відрізняються один від одного за складом та вмістом домішок. Густина мергелів коливається від 2000 до 2500 кг/м<sup>3</sup>.

Мергелястий вапняк – це осадова порода, що містить від 6 до 25 % глинистих і вискокодисперсних піщаних домішок. Мергелясті вапняки, крім глинистих домішок, зазвичай також містять домішки карбонату магнію та деяких інших мінералів.

Визначення хімічного складу вихідних порід та випалених продуктів проводили класичним хімічним аналізом та з використанням рентгеноспектрометру ARL 9800 XP.

Мінералогічний склад романцементу визначався рентгенофазовим аналізом. Рентгенофазові дослідження проводили методом порошків на дифрактометрі ДРОН-2.0 у разі CuK $\alpha$ -випромінювання. За допомогою сцинтиляційного лічильника, як детектора рентгенівського випромінювання зі швидкістю підрахунку 500 імп/с, записувались дифрактограми в інтервалі кутів  $2\theta=4-65^\circ$ .

Міцність на стиск визначалась на пресі П-50 на зразках-балочках розмірами 2×2×8 см і 4×4×16 см. Швидкість навантаження становила 0,6±0,4 МПа/с.

**Результати досліджень.** Межигірсько-Дубовецький кар'єр знаходиться на південно-західній окраїні села Межигірці Галицького району Івано-Франківської області. У 1956–1957 роках родовище розвідане трестом Укргеолнеруд як сировинна база для виробництва портландцементу. Основні породи, що знаходяться у кар'єрі – мергелі та мергелясті вапняки.

Результати хімічного аналізу досліджуваних порід наведено у таблиці.

### Хімічний склад сировини Межигірсько-Дубовецького родовища

Назва сировини	Вміст основних оксидів, мас.%								
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	В.П.П.
Мергель	21,21	35,55	2,31	5,79	0,71	0,65	1,05	0,53	31,99
Мергелястий вапняк	16,99	44,44	1,67	5,31	0,57	0,34	0,84	0,01	29,30

Дробіння порід здійснювали в лабораторній щоківій дробарці до розміру кусків 3...5 см. Випал здійснювався у муфельній печі за режимом: підйом температури – 4 год; ізотермічна витримка за 850 °С – 5 год; охолодження – 2 год. Такий температурний режим забезпечив отримання максимальної кількості основних в'язучих мінералів: біліту  $\beta$ -C<sub>2</sub>S та кальцієвого алюмінату СА, а також зменшення кількості гідралічно інертних компонентів: геленіту C<sub>2</sub>AS та браунміллериту. За даними РФА (рис. 1) романцемент представлений наступними мінералами: кальцієвим алюмінатом СА (d/n = 1,807; 1,905; 2,43), білітом  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (d/n = 2,031; 2,187; 2,61; 2,70; 2,74; 2,88), оксидом кальцію CaO (d/n = 1,699; 2,40; 2,77), кальцитом CaCO<sub>3</sub> (d/n = 1,480; 1,625; 3,04), кварцом  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> (d/n = 2,129; 2,280; 3,34) та аморфною глинистою складовою. Є сліди масніту C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, двокальцієвого фериту C<sub>2</sub>F та геленіту C<sub>2</sub>AS.

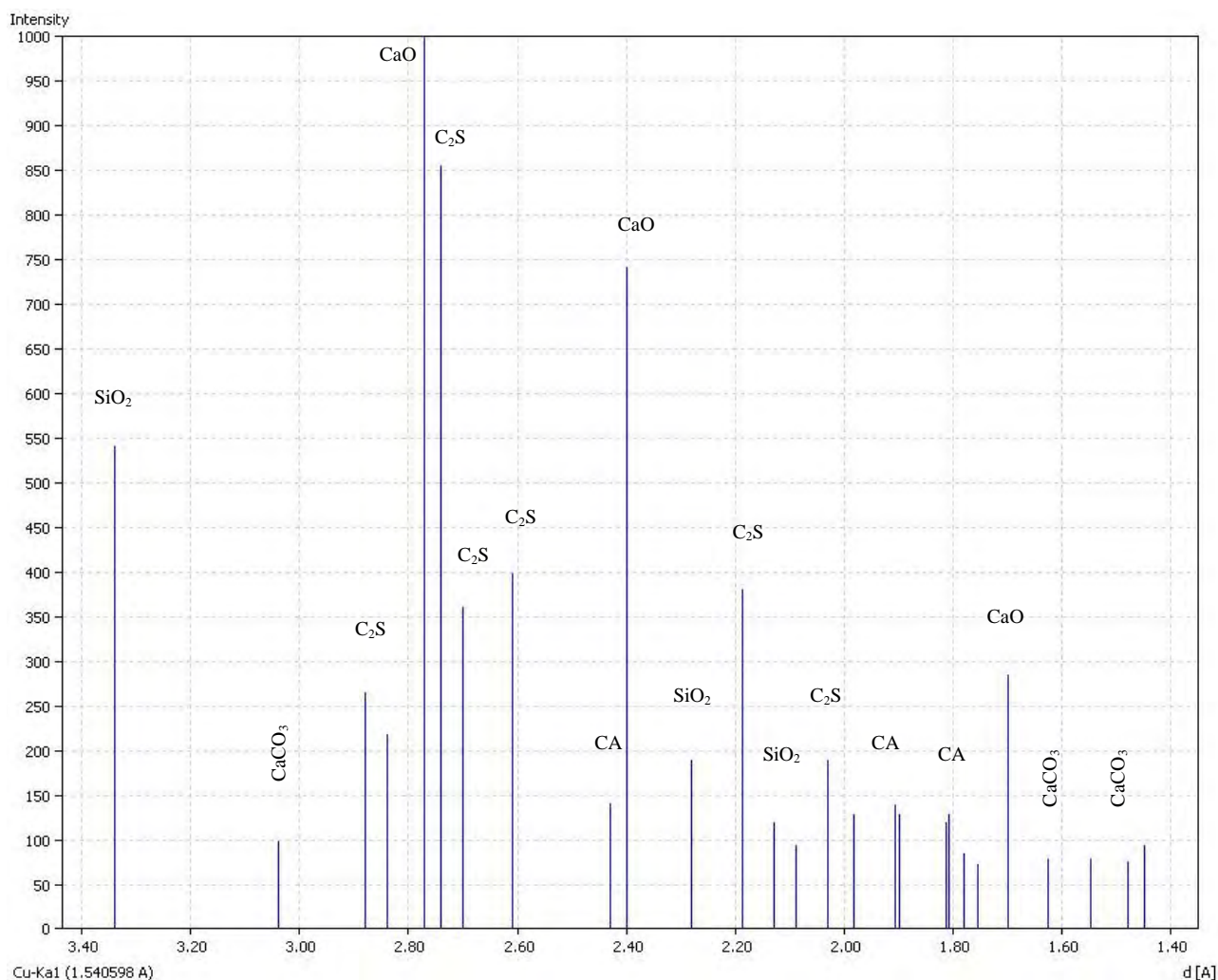


Рис. 1. Дифрактограма романцементу, випаленого за 850 °С

Встановлення термінів тужавіння гідралічного вапна, отриманого із мергелястого вапняку, здійснювали за стандартною методикою. Для порівняння і оцінки ефективності запропонованого сповільнювача на основі соди і борної кислоти, проведені аналогічні випробування матеріалу з використанням як сповільнювача – лимонної кислоти [5] у відповідному масовому співвідношенні (рис. 2).

Результати показали, що комплексна добавка із соди та борної кислоти є значно ефективнішим сповільнювачем термінів тужавіння гідралічного вапна. Так, введення добавки до композиції у кількості 2,0 мас.% дає змогу збільшити початок тужавіння гідралічного вапна до 40 хв. Оскільки в гідралічному вапні міститься значна кількість вільного СаО, швидка гідратація якого може істотно впливати на терміни тужавіння, роль комплексної добавки зводиться, очевидно, до зміни швидкості взаємодії СаО з водою.

З одержаних розчинів було отримано тісто нормальної густоти (НГ=40 %) та заформовано зразки розмірами 2×2×2 см. Встановлено терміни тужавіння, а через 28 діб визначено границю міцності на стиск. Як бачимо (рис. 3), міцність зразків на основі композиції гідралічного вапна з комплексною добавкою соди та борної кислоти є значно вищою, порівняно з добавкою лимонної кислоти.

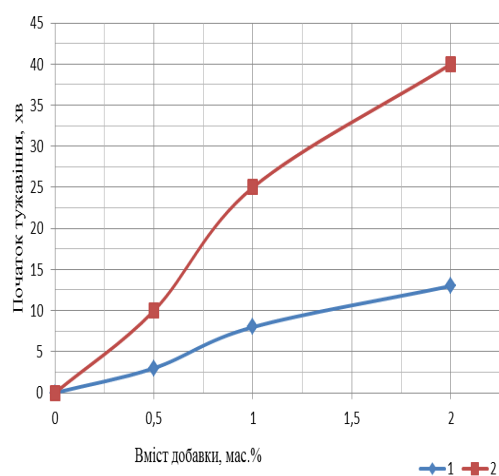


Рис. 2. Вплив кількості та виду добавки на терміни тужавіння гідралічного вапна:  
1 – з лимонною кислотою;  
2 – з содою та борною кислотою

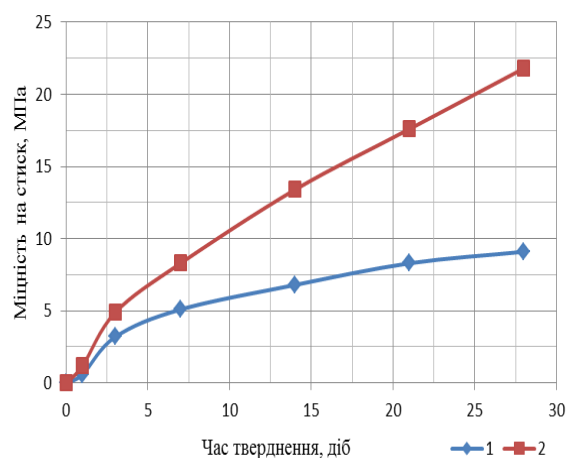


Рис. 3. Кінетика набору міцності каменю на основі гідралічного вапна з добавкою:  
1 – 2 % лимонної кислоти;  
2 – 1 % соди та 1 % борної кислоти

Як відомо [1] у складі романцементу практично відсутнє вільне СаО, а короткі терміни тужавіння пов'язані з гідратацією моноалюмінату кальцію (СА), кількість якого може досягати значень 8–10 мас.%. Як показали дослідження, лимонна кислота незначно змінює терміни тужавіння романцементу. Водночас комплексна добавка збільшує терміни тужавіння до 45 хв (рис. 4). Механізм сповільнення цієї добавки полягає в утворенні комплексних сполук з мінералом СА, які гальмують процес гідратації.

Міцнісні показники романцементу наведені на рис. 5. Бачимо, що міцність на стиск зразків на основі романцементу з комплексною добавкою є значно вищою. Так, у віці 28 діб отриманий цементний камінь з міцністю на стиск 25,2 МПа, а з використанням лимонної кислоти – 10,2 МПа. Аналізуючи отримані експериментальні залежності, можна зробити висновок, що фізико-механічні показники досліджуваних цементних розчинів істотно залежатимуть від підбраної добавки-сповільнювача, її кількості та способу введення. Результати показали, що комплексна хімічна добавка соди та борної кислоти у кількості 2 мас.% дає змогу отримати цементний розчин з оптимальними характеристиками. Крім ефекту сповільнення, добавка підвищує міцнісні показники розчинів та їх водостійкість.

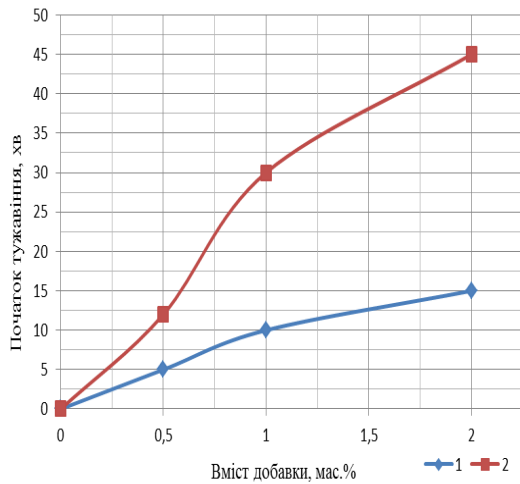


Рис. 4. Вплив кількості та виду добавки на терміни тужавіння романцементу:  
1 – з лимонною кислотою;  
2 – з содою та борною кислотою

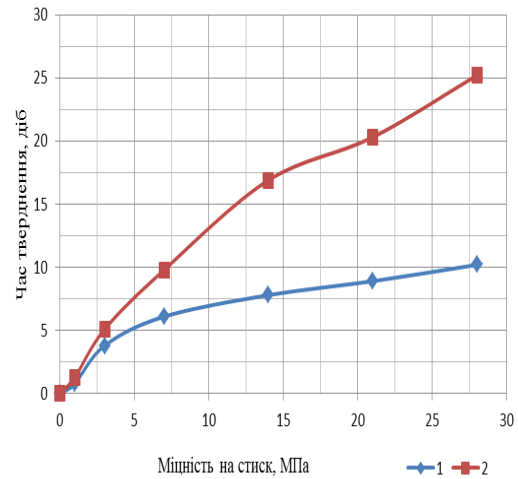


Рис. 5. Кінетика набору міцності каменю на основі романцементу з добавкою:  
1 – 2 % лимонної кислоти;  
2 – 1 % соди та 1 % борної кислоти

Подальші наукові дослідження полягають у розробленні складів дрібнозернистих бетонів на основі романцементу та гідралічного вапна. Так, експериментально було підібрано оптимальний вміст заповнювача та пластифікатора, що вводився у композицію. Як заповнювач використовували мелений вапняк Межигірсько-Дубовецького родовища. Пластифікатором слугував продукт компанії BASF – ACE Glenium 30, який крім розріджувальних властивостей, також і проявляв незначну сповільнювальну дію процесу гідратації алюмінатів кальцію. Дія пластифікатора починає проявлятися через 5 хв після замішування композиції з водою. Тому доцільно замішувати матеріал порціями за інтенсивного перемішування. Пластифікатор знижує нормальну густоту в середньому на 10 %.

Визначення основних фізико-механічних властивостей бетонів, їх можливості застосування під час реставраційних та оздоблювальних робіт – наступний етап наукових досліджень автора статті.

**Висновок.** На основі проведених досліджень розроблено ефективну добавку для сповільнювання термінів тужавіння романцементу та гідралічного вапна – сода та борна кислота у співвідношенні 1 до 1. Проведено хімічний та мінералогічний аналіз випалених продуктів. Фазовий склад продуктів випалу переважно представлений мінералами: кальцієвим алюмінатом  $CA$ , білітом  $\beta-C_2S$ , оксидом кальцію  $CaO$ , кальцитом  $CaCO_3$ , кварцом  $\beta-SiO_2$  та аморфною глинистою складовою. Визначено основні фізико-механічні показники досліджуваних романцементу та гідралічного вапна з введенням модифікаторів. Результати показали, що початок тужавіння гідралічного вапна та романцементу становив 40–45 хвилин, а міцність виробів на їх основі зросла до 21,8 та 25,2 МПа відповідно.

1. David C. Hughes, Johannes Weber and Roman Kozłowski. Roman Cement for the Production of Conservation Mortars. Preprints of 2<sup>nd</sup> Historic Mortars Conference & Rilem TC 203-RHM Repair Mortars for Historic Masonry Final Workshop, Prague, 22-24.08.2010. 2. The EU-project ROCARE. Roman Cements for Architectural Restoration to New High Standards [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.rocare.eu/page/start.html>. 3. Пащенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. В'язучі матеріали. – К.: Вища школа, 1995. 4. Hughes, D.C., Jaglin, D., Kozłowski, R., Mayr, N., Mucha, D., and Weber, J. (2007A). Calcinations of marls to produce Roman cement. J ASTM Int, 4, 1. JA1100661. 5. Kozłowski R, David Hughes DC Johannes Weber J. Roman cements – key materials of the built heritage of the nineteenth century, 2010.