

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ КОМПОЗИТА ПРИ СОВМЕЩНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ И ВОЗДУШНОЙ ИЗВЕСТИ

### COMPOSITE STRUCTURE FORMATION WITH COMBINED USE OF HYDRAULIC AND AIR LIME

Приведены результаты определения минералогического состава образцов на основе гидравлической извести. Показано, что совместное применение гидравлической и воздушной извести приводит к уменьшению кальцита и низкоосновных гидросиликатов кальция. Выявлена более высокая скорость реакции карбонизации образцов на основе гидравлической извести по сравнению с образцами на основе гидравлической извести с добавлением воздушной. Определено оптимальное соотношение между гидравлической и воздушной известью, обеспечивающее достаточную прочность при сжатии при изготовлении штукатурных растворов на основе кварцевого песка.

*Ключевые слова:* гидравлическая известь, минералогический состав, карбонизация, прочность.

The article presents the results of determining the mineralogical composition of samples based on hydraulic lime. It is shown that a combined use of hydraulic and air lime leads to a decrease in calcite and low-basic calcium hydrosilicates. A higher rate of carbonation reaction of samples based on hydraulic lime is revealed compared to samples based on hydraulic lime with the addition of air lime. The optimal ratio between hydraulic and air lime is determined, which ensures sufficient compressive strength in the manufacture of plaster solutions based on quartz sand.

*Keywords:* hydraulic lime, mineralogical composition, carbonation, strength.

#### Введение

Длительное воздействие окружающей внешней среды способствует разрушению зданий и сооружений, образуя трещины, расслоения, высолы, шелушения и другие дефекты. При реставрации таких зданий выполняется широкий спектр операций, включая замену строительных элементов, повторную расшивку швов, нанесение штукатурки и т. д.

Для реставрации зданий исторической застройки, объектов культурного наследия находят применение известковые строительные смеси на основе воздушной извести [1–3].

Растворы, включающие связующие вещества на основе природной гидравлической извести (NHL), обычно используются для работ по консервации исторической клад-

ки существующих исторических сооружений [4–7]. Согласно стандарту EN 459-1 гидравлическая известь классифицируется как NHL 2, NHL 3,5 и NHL 5. Индийский стандарт признает только два типа гидравлической извести: класс А — исключительно гидравлическую для строительных целей и класс В — полугидравлическую для использования в каменной кладке. В соответствии с российским стандартом (ГОСТ 9179–77. Известь строительная. Технические условия) гидравлическая известь делится на слабогидравлическую и сильногидравлическую.

В настоящее время при сохранении архитектуры в Европе используется гидравлическая известь категорий NHL или NHL-Z в соответствии со спецификацией EN 459.

Растворы на основе натуральной гидравлической извести (ННЛ) применяются для реставрационных работ благодаря хорошей совместимости с материалом основания с точки зрения физических, химических и механических свойств.

В России гидравлическая известь на рынке отделочных строительных растворов для реставрации зданий используется редко в связи с появлением цемента, формирующего более высокую прочность растворов по сравнению с гидравлической известью. Использование гидравлической извести в качестве связующего в растворах, бетонах возможно, особенно если требуется умеренная или высокая механическая прочность, хотя эта характеристика может быть улучшена за счет использования пуццолановых материалов [9–12].

Штукатурные растворы на основе гидравлической извести образуют менее пластичный раствор по сравнению с применением воздушной извести. В связи с этим целесообразно совместить вяжущие, чтобы смешанное вяжущее сочетало достоинства обоих материалов.

Целью работы является изучение структурообразования гидравлической извести в сочетании с добавкой воздушной извести.

#### Материалы и методы исследований

В качестве гидравлической извести применяли природную гидравлическую известь «Тамасли» ННЛ5. Гидравлический модуль извести составляет  $M = 2,69$ .

В качестве добавки к гидравлической извести применяли гашеную известь (пушонка) с истинной плотностью  $2230 \text{ кг/м}^3$ , насыпной плотностью  $280 \text{ кг/м}^3$ , активностью  $83 \%$ , удельной поверхностью  $S_{\text{уд}} = 559 \text{ м}^2/\text{кг}$ . В качестве мелкого заполнителя применяли кварцевый песок Чаадаевского месторождения (Пензенская область) и микрокальцит марки КМ2 (ГОСТ 56775–2015).

Составы изготавливались с водоизвестковым отношением В/И, равным 1,2. Образцы твердели в воздушно-сухих условиях. Проч-

ность при сжатии образцов устанавливали с помощью испытательной машины типа ИР 5057–50 и определяли по формуле

$$R_{\text{сж}} = \frac{P}{F}, \quad (1)$$

где  $P$  — разрушающая сила, Н;  $F$  — площадь поперечного сечения образца до испытания,  $\text{м}^2$ .

#### Результаты исследований

Был проведен рентгенофазовый анализ известковых образцов на порошковом дифрактометре D8Advans (Германия). Возраст образцов составлял 28 суток воздушно-сухого твердения. Расшифровка рентгенограмм осуществлялась с помощью кристаллографической и кристаллохимической базы данных для минералов и их структурных аналогов (МИНКРИСТ).

Выявлено, что минералогический состав известковых композитов на основе гидравлической извести представлен в основном порландитом  $d$ , (Å) (3,11; 2,62; 1,93; 1,79; 1,52); кальцитом  $d$ , (Å) (3,86; 3,04; 2,28; 2,09; 1,6; 1,44); низкоосновными гидросиликатами кальция  $d$ , (Å) (4,93; 2,71; 2,41; 2,1) (рис. 1).

Минералогический состав известковых композитов с добавкой воздушной извести представлен также порландитом  $d$ , (Å) (3,11; 2,62; 1,79); кальцитом  $d$ , (Å) (3,86; 3,3893; 3,03; 2,28; 2,09; 1,6); гидратными фазами, близкими по химическому составу к C-S-H (I)  $d$ , (Å) (2,4; 2,1; 1,6; 1,52; 1,44) (рис. 2).

Введение в рецептуру состава воздушной гашеной извести изменяет процентное содержание минералов. На рис. 3 представлены результаты оценки содержания минералов в известковом образце. Установлено значительное уменьшение содержания кальцита до  $31,0 \%$  в образцах на основе гидравлической извести с применением воздушной извести. Содержание гидросиликатов кальция в образцах на основе только гидравлической извести выше и составляет  $26,0 \%$ , в то время как в образцах с применением воздушной извести —  $24,3 \%$ .

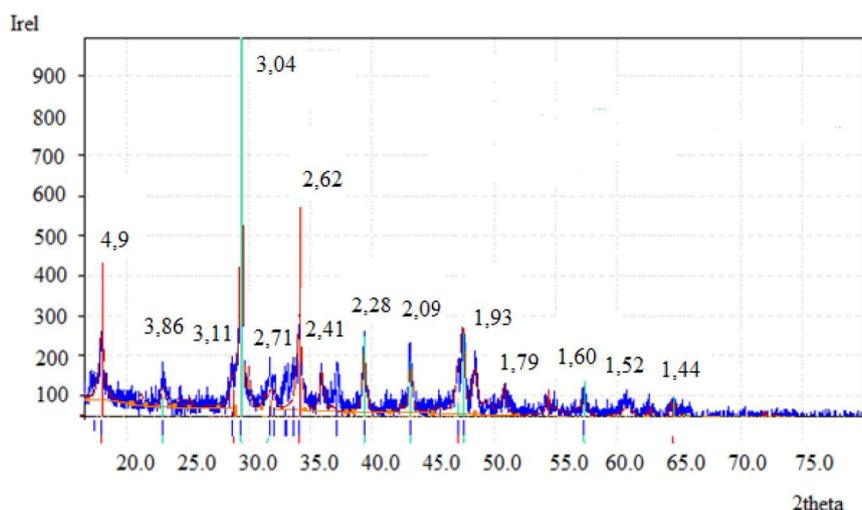


Рис. 1. Рентгенограмма композита на основе гидравлической извести

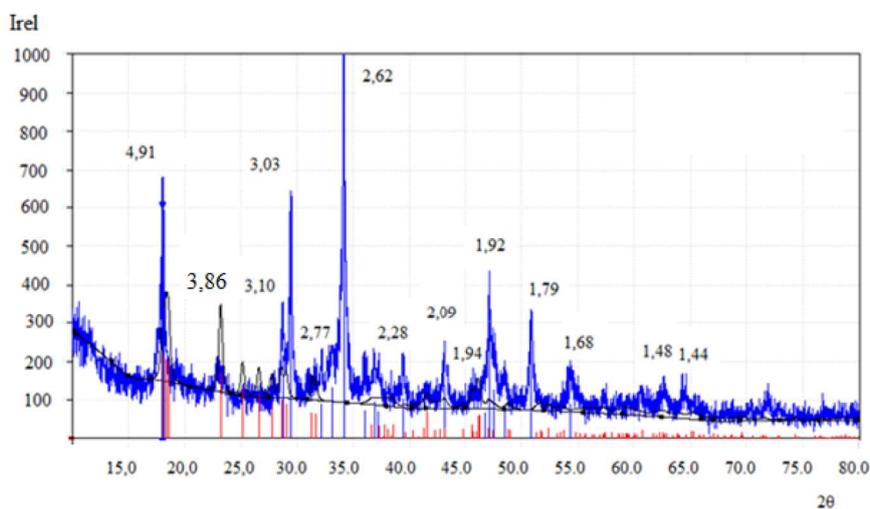


Рис. 2. Рентгенограмма композита на основе гидравлической извести с добавкой воздушной извести

Таким образом, в течение 28 суток твердения в образцах на основе гидравлической извести NHL5 образуются гидратированный продукт (C-S-H) и карбонизированные продукты ( $\text{CaCO}_3$ ). Твердение гидравлической извести фактически включает два процесса: первый — гидратация силикатных минералов, второй — образование  $\text{CaCO}_3$  реакцией карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

При твердении образцов на основе гидравлической извести NHL5 до 28 суток скорость реакции карбонизации высокая, образование кальцита  $\text{CaCO}_3$  увеличивается

с 31,0 до 49,8 % по сравнению с образцами на основе гидравлической извести с добавлением воздушной (см. рис. 3).

На рис. 4 приведены снимки, полученные с помощью электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 при увеличении в 10 000 раз. Структура камня на основе гидравлической извести характеризуется наличием более мелких частиц размером от 1 до 2 нм и частично свернутых листками, характерными для гидратных фаз, близких по химическому составу к гидросиликату кальция типа C-S-H (I). В образцах на основе гидравлической и воз-

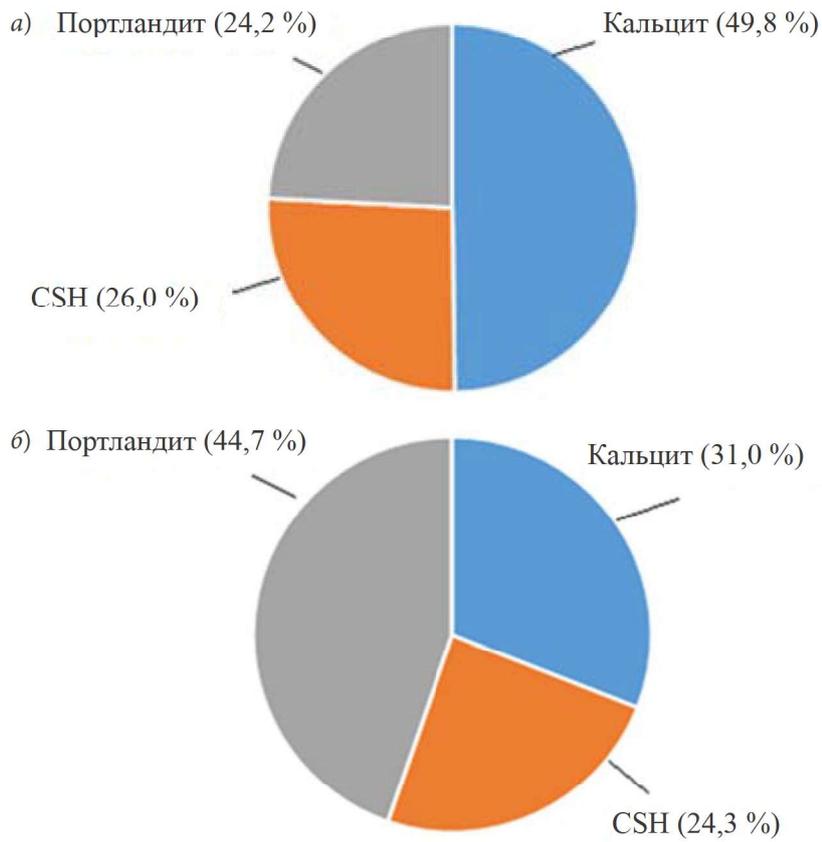


Рис. 3. Содержание минералов: а — на основе гидравлической извести; б — на основе гидравлической извести с добавкой воздушной извести

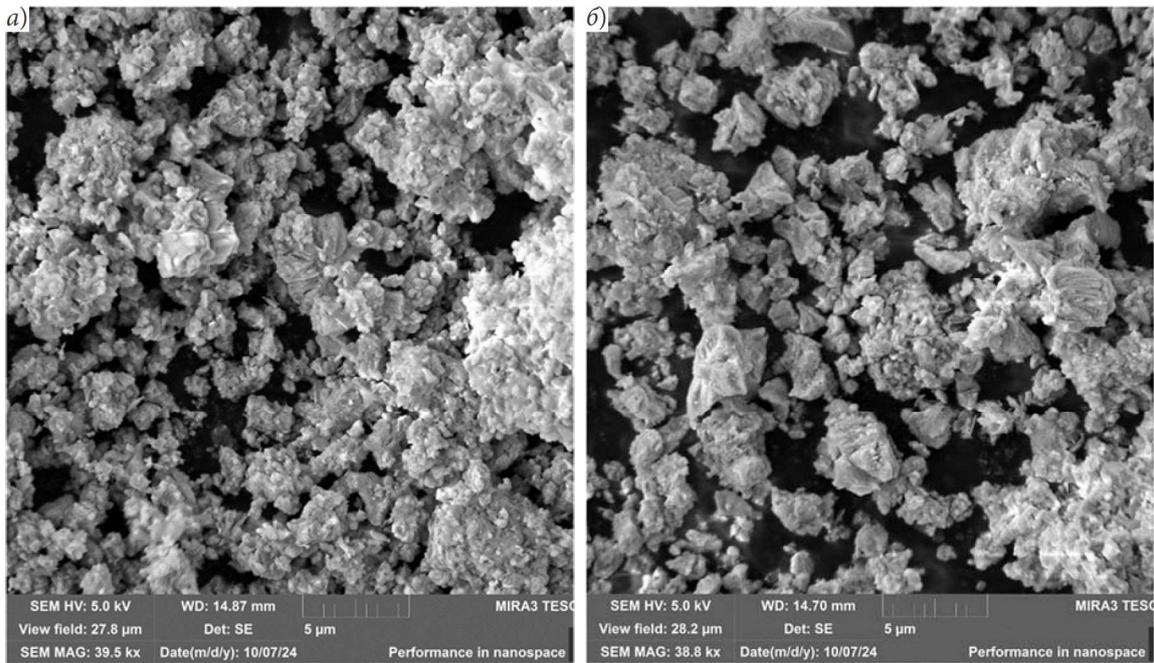


Рис. 4. Снимки образцов известкового камня  $\times 10\,000$ : а — на основе гидравлической извести; б — на основе гидравлической и воздушной извести

душной извести также присутствуют частицы гидросиликатов кальция типа С-S-H (I), однако их размер составляет 3–5 нм. Имеются частицы пластинчатой формы размером порядка 10 мкм, характерные для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Обнаруживаются частицы кальцита, гидроалюмината кальция.

Структура образцов на основе гидравлической извести является более плотной по сравнению с образцами на основе гидравлической и воздушной извести, что обуславливает более высокую прочность.

В табл. 1 представлены значения прочности при сжатии образцов на основе гидравлической извести.

Замена гидравлической извести воздушной известью в количестве 25 % приводит к снижению прочности при сжатии, составляющей 14 кгс/см<sup>2</sup>. По мере увеличения со-

держания воздушной извести наблюдается более значительное снижение прочности. Однако совместное использование гидравлической извести с воздушной в количестве 10–25 % обеспечивает достаточную прочность при сжатии до 14–16,5 кгс/см<sup>2</sup>.

Совместное применение в качестве вяжущего гидравлической и воздушной извести при изготовлении растворов на основе кварцевого песка обеспечивает достаточную прочность при сжатии [13]. При различном сочетании чаадаевского песка и микрокальцита прочность при сжатии увеличивается от 13 до 20 кгс/см<sup>2</sup> (табл. 2).

### Выводы

Установлено, что добавление воздушной извести к гидравлической не изменяет минералогический состав композита, однако изменяет процентное содержание минералов, уменьшая содержание кальцита и низкоосновных гидросиликатов кальция. Образцы на основе гидравлической извести NHL5 характеризуются более высокой скоростью реакции карбонизации по сравнению с образцами на основе гидравлической извести с добавлением воздушной. Совместное применение в качестве вяжущего гидравлической и воздушной извести при изготовлении растворов на основе кварцевого песка обеспечивает достаточную прочность при сжатии, составляющую от 13 до 20 кгс/см<sup>2</sup>.

### Библиографический список

1. Пухаренко Ю. В., Харитонов А. М., Шангина Н. Н., Сафонова Т. Ю. Реставрация исторических объектов с применением современных сухих строительных смесей // Вестник гражданских инженеров. 2011. № 1 (26). С. 98–103.
2. Loganina V. I., Kisilitsyna S. N., Mazhitov Y. B. Development of sol-silicate composition for decoration of building walls. Case Studies in Construction Materials. 2018. Т. 9. e00173.
3. Логанина В. И., Фролов М. В. Тонкодисперсный наполнитель на основе силикатов кальция для известковых смесей // Вестник гражданских инженеров. 2015. № 5 (52). С. 144–147.

Таблица 1

#### Значения прочности известкового камня

Наименование состава	Значение прочности при сжатии, кгс/см <sup>2</sup>
Гидравлическая известь NHL5	20,5
Гидравлическая известь NHL5 : воздушная известь 1 : 0,1	16,5
Гидравлическая известь NHL5 : воздушная известь 1 : 0,25	14
Гидравлическая известь NHL5 : воздушная известь 1 : 0,428	8,5
Гидравлическая известь NHL5 : воздушная известь 1 : 1	4
Гидравлическая известь NHL5 : воздушная известь 1 : 1,5	3,8

Таблица 2

#### Прочность при сжатии образцов на основе гидравлической и воздушной извести при оптимальном соотношении 1 : 0,25

Наименование песка	Прочность при сжатии, кгс/см <sup>2</sup>
Чаадаевский + микрокальцит в соотношении 4 : 1	18,5
Чаадаевский + микрокальцит в соотношении 9 : 1	13
Микрокальцит	20

4. Шелихов Н. С., Рахимов Р. З. Гидравлическая известь и романцемент из минерального сырья Татарстана // Строительный вестник Татарстана. 2002. № 2. С. 48–53.

5. Шелихов Н. С. Сагдиев Р. Р., Рахимов Р. З., Стоянов О. В. Низкообжиговые гидравлические вяжущие. Проблемы и решения // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 2. С. 59–65.

6. Silva B. A., Ferreira Pinto A. P., Gomes A. Natural hydraulic lime versus cement for blended lime mortars for restoration works *Constr. Build. Mater.* 2015. 94. Pp. 346–360.

7. Maravelaki-Kalaitzaki P., Bakolas A., Karatasios I., Kilikoglou V. Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete *Cem. Concr. Res.* 2005. 35. Pp. 1577–1586.

8. Sabbioni C., Bonazza A., Zappia G. Damage on hydraulic mortars: the Venice Arsenal. *J. Cult. Herit.*, 2002. 3. Pp. 83–88.

9. Grilo J., Faria P., Veiga R., Silva A. S., Silva V., Velosa A. New natural hydraulic lime mortars-physical and microstructural properties in different curing conditions. *Constr. Build. Mater.* 54 (2014). Pp. 378–384.

10. Moon K. Y., Choa J. S., Choi M. K., Cho K. H., Ahn J. W., Hong C. W., Ur S. C. Effect of blast furnace slag on the hydration properties in natural hydraulic lime *J. Ceram. Process. Res.* 2016. 17. Pp. 122–128.

11. Baltazar L. G., Henriques F. M. A., Jorne F., Cidade M. T. Combined effect of superplasticizer, silica fume and temperature in the performance of natural hydraulic lime grouts. *Constr. Build. Mater.* 2014. 50. Pp. 584–597.

12. Xu S., Ma Q., Wang J., Wang L. Grouting performance improvement for natural hydraulic lime-based grout via incorporating silica fume and silicon-acrylic latex. *Constr. Build. Mater.* 2018. 186. Pp. 652–659.

13. Логанина В. И., Фильчакин Н. С. Учет свободной поверхностной энергии песка при разработке штукатурных составов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2024. № 6. С. 47–51.

## References

1. Pukhareno Yu. V., Kharitonov A. M., Shangina N. N., Safonova T. Yu. *Restavratsiya istoricheskikh ob'ektov s primeneniem sovremennykh sukhikh stroitel'nykh smesey* [Restoration of historical objects using modern dry building mixtures]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers*, 2011, no. 1, pp. 98–103.

2. Loganina V. I., Kislitsyna S. N., Mazhitov Y. B. Development of sol-silicate composition for decoration of building walls. *2Case Studies in Construction Materials*, 2018, vol. 9, e00173.

3. Loganina V. I., Frolov M. V. *Tonkodispersniy napolnitel' na osnove silikatov kal'tsiya dlya izvestkovykh smesey* [Fine filler based on calcium silicates for lime mixtures]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers*, 2015, no. 5 (52), pp. 144–147.

4. Shelikhov N. S., Rakhimov R. Z. *Gidravlicheskaya izvest' i romantsement iz mineral'nogo syr'ya Tatarstana* [Hydraulic lime and romancement from mineral raw materials of Tatarstan]. *Stroitel'nyy vestnik Tatarstana – Construction Bulletin of Tatarstan*, 2002, no. 2, pp. 48–53.

5. Shelikhov N. S., Sagdiev P. P., Rakhimov R. Z., Stoyanov O. V. *Nizkoobzhigovye gidravlicheskie vyazhushchie. Problemy i resheniya* [Low-ignition hydraulic binders. Problems and solutions]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta – Bulletin of Kazan Technological University*, 2014, vol. 17, no. 2, pp. 59–65.

6. Silva B.A., Ferreira Pinto A.P., Gomes A. Natural hydraulic lime versus cement for blended lime mortars for restoration works. *Constr. Build. Mater.*, 2015, 94, pp. 346–360.

7. Maravelaki-Kalaitzaki P., Bakolas A., Karatasios I., Kilikoglou V. Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete. *Cem. Concr. Res.*, 2005, 35, pp. 1577–1586.

8. Sabbioni C., Bonazza A., Zappia G. Damage on hydraulic mortars: the Venice Arsenal. *J. Cult. Herit.*, 2002, no. 3, pp. 83–88.

9. Grilo J., Faria P., Veiga R., Silva A.S., Silva V., Velosa A. New natural hydraulic lime mortars-physical and microstructural properties in different curing conditions. *Constr. Build. Mater.*, 54 (2014), pp. 378–384.

10. Moon K. Y., Choa J. S., Choi M. K., Cho K. H., Ahn J. W., Hong C. W., Ur S. C. Effect of blast furnace slag on the hydration properties in natural hydraulic lime. *J. Ceram. Process. Res.*, 2016, no. 17, pp. 122–128.

11. Baltazar L. G., Henriques F. M. A., Jorne F., Cidade M. T. Combined effect of superplasticizer, silica fume and temperature in the performance of natural hydraulic lime grouts. *Constr. Build. Mater.*, 2014, 50, pp. 584–597.

12. Xu S., Ma Q., Wang J., Wang L. Grouting performance improvement for natural hydraulic lime-based grout via incorporating silica fume and silicon-acrylic latex. *Constr. Build. Mater.*, 2018, 186, pp. 652–659.

13. Loganina V. I., Fil'chakin N. S. *Uchet svobodnoy poverkhnostnoy energii peska pri razrabotke shtukaturnykh sostavov* [Taking into account the free surface energy of sand in the development of plaster compositions]. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka – Construction materials, equipment, technologies of the XXI century*, 2024, no. 6, pp. 47–51.