

АДГЕЗІЙНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ШЛАКОЛУЖНИХ ДЕКОРАТИВНИХ ЦЕМЕНТІВ

ADHESIVE AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF MORTARS BASED ON SLAG-ALKALINE DECORATIVE 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 PV, Ph.D., prof., <http://orcid.org/0000-0001-7697-2437>, Gots VI, Ph.D., Prof., <http://orcid.org/0000-0001-7702-1609>, Gelevera OG, Ph.D., Assoc., <http://orcid.org/0000-0002-6285-9780>, Rogozina NV, graduate student, <http://orcid.org/0000-0001-9621-4246>, (Kyiv National University of Construction and Architecture)

Представлено результати досліджень одних з найбільш важливих характеристик оздоблювальних декоративних розчинів – їх адгезії до основи та водоутримуючої здатності розчину. Встановлено, що шлаколужні декоративні розчинові склади мають високу адгезію, яка склала 5,22...5,52 МПа на відрив і виявилась вищою за міцність основи. Водоутримуюча здатність склала 95,1...96,5%. Введення добавки КМЦ підвищує цей показник до рівня 97...98,6% з одночасним покращенням реологічних властивостей розчину.

Ключові слова. Шлаколужні декоративні цементи і розчини, адгезія, водоутримувальна здатність.

Slag-alkaline decorative cements and mortars, adhesion, water-holding capacity.

Studies have shown that the use of slag-alkali cements as decorative is quite promising and attractive. When using bleaching additives TiO₂, kaolin and CaCO₃, white cements with a degree of whiteness of 70 ... 94% were obtained. But in addition to the decorative properties of such cements and materials based on them, there are requirements to ensure the necessary technological and stable performance properties. The article is devoted to the study of one of the most important characteristics of finishing decorative mortars – its adhesion to the base and the water holding capacity of the mortar. This has a significant effect on the durability and other performance characteristics of the coating. As a result of research it was established that slag-alkaline decorative mortar compositions have high adhesion, which has 5,22...5,52

MPa per separation and was higher than the strength of the base. The water holding capacity of cement-sand slag-alkali decorative mortars prepared in the laboratory is also quite high and is 95,1...96,5%. The introduction of the water-retaining additive sodium carboxymethyl cellulose increases this figure to the level of 97...98,6% with the improvement of the rheological properties of the solution mortar.

Вступ. Все більш гострий дефіцит енергоресурсів, забруднення навколишнього середовища промисловими викидами, зростання вартості продукції – ось далеко не повний перелік глобальних проблем сьогодення. Одним з потужних споживачів енергоресурсів є будівельна галузь. Особливо це стосується цементної промисловості, яка потребує високих витрат газу і електроенергії при виробництві клінкерної складової цементів. Вона ж є і одним з найбільших забруднювачів атмосфери у зв'язку з колосальними викидами вуглекислого газу – біля 40% з кожної тони сировинної шихти [1, 2]. Велику потенційну небезпеку становлять також важкі метали, які, подібно до сполук сірки та азоту, поширюються на великі відстані у вигляді аерозолів. У процесі випалювання цементної суміші легколеткі важкі метали – *Cu, Zn, Pb, Cd, Hg* та інші переходять у газову фазу на 35...96% і накопичуються всередині матеріалів та пічного пилу [3].

Попит на цемент швидко зростає у всьому світі, особливо в країнах, що розвиваються [4], а це означає, що існує гостра потреба в альтернативних в'язучих для задоволення житлових та інфраструктурних потреб мільярдів людей без подальшого підвищення рівня CO_2 в атмосфері Землі.

Все це у повній мірі відноситься і до виробництва білих та декоративних клінкерних цементів.

Використання декоративних шлаколузних цементів може стати важливою альтернативою у виробництві білих і кольорових цементів та у боротьбі з вказаною екологічною загрозою.

Як показали дослідження [5-9], використання шлаколузних цементів в якості декоративних є досить перспективним. При використанні відбілюючих добавок TiO_2 , каоліну і $CaCO_3$ були отримані білі цементи зі ступенем білизни 70...94% [10, 11].

Але окрім декоративних властивостей до таких цементів та матеріалів на їх основі пред'являються вимоги щодо забезпечення необхідних технологічних та стабільних експлуатаційних властивостей.

Постановка проблеми та аналіз попередніх досліджень

У виконаних раніше дослідженнях у цьому напрямку [12-14] було недостатньо приділено уваги цим проблемам.

У роботах [7, 14] розглянута можливість отримання декоративних шлаколузних цементів на основі доменних шлаків і лужних компонентів з використанням відбілювачів – оксиду титана, каоліну і карбонату кальцію.

Але не досліджені і не вказані шляхи управління такими характеристиками, як адгезія та водоутримувальна здатність.

У роботах закордонних дослідників [15-17] розглядалось використання $CaCO_3$ у в'язучих системах, у тому числі і в шлаколузних, але не як відбілювача, а в якості наповнювача. Такі властивості як адгезія і водоутримуюча здатність не вивчались. А використання шлаколузних в'язучих систем, як основи для отримання декоративних цементів і проблеми, пов'язані з цим, закордонними дослідниками взагалі не розглядались.

Таким чином, проведений аналіз літературних джерел показує, що у розглянутих вітчизняних публікаціях не знайшли належного відображення питання, пов'язані із вивченням таких ключових експлуатаційних характеристик шлаколузних декоративних цементів і матеріалів на їх основі, як адгезія і водоутримувальна здатність, а у зарубіжних – взагалі не розглядалась можливість отримання декоративних цементів на основі шлаколузних в'язучих.

Стаття присвячена дослідженню одних з найбільш важливих характеристик оздоблювальних декоративних розчинів – його адгезії до основи та водоутримуючої здатності розчину. Це суттєво впливає на довговічність та інші експлуатаційні характеристики штукатурного покриття.

Сировинні матеріали та методи досліджень

У дослідженнях, як алюмосилікатна складова цементу, був використаний доменний гранульований шлак. Хімічний склад шлаку представлено 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 негіроскопічного порошку у кількості 10%.

Як відбілюючі добавки використовували діоксид титану (TiO_2) рутил; каолін класу КН 84, застосовуваний у паперовій промисловості з білизною 84%; і карбонат кальцію ($CaCO_3$) у порошкоподібній формі з білизною 90%.

Як водоутримуюча добавка і добавка, яка зменшує ризик появи висолів і покращує пластичні властивості штукатурних розчинів, використовувалась добавка натрій карбоксиметилцелюлози (КМЦ).

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

Приготування суміші виконувалося традиційним способом шляхом замішування з водою в'язучої композиції "шлак + лужний компонент + добавки".

Для виготовлення зразків-балочок 4×4×16 см складу 1:3 із суміші нормальної консистенції використовувався стандартний пісок Гусарівського родовища Харківської області. При приготуванні штукатурних розчинів складу 1:3 використовувався дніпровський річковий пісок з $M_k = 1,16$. Усі компоненти перемішувалися у стандартному лабораторному змішувачі типу Hobart.

Міцність визначалася відповідно до [18], адгезія і водоутримувальна здатність – згідно з [19].

Результати досліджень

Відповідно [10], для забезпечення білизни шлаколузних цементів на рівні $\geq 70\%$ кількість добавки TiO_2 має становити 5%, каоліну – 15%, $CaCO_3$ – 24%.

У Табл.2 представлені результати впливу оптимальної кількості відбілюючих добавок на міцність цементно-піщаних розчинів складу 1:3 у стандартні терміни.

Таблиця 2

Фізико-механічні характеристики декоративних пігментованих розчинів

№ з/п	Склад цементу, % мас.						В/Ц	Міцність, R_{ct}/R_{zg} , МПа, через, діб		
	шлак	TiO_2	каолін	$CaCO_3$	м/с	пігмент		2	7	28
1	90	–	–	–	10	–	0,30	$\frac{32,8}{5,4}$	$\frac{43,9}{7,5}$	$\frac{50,6}{10,4}$
2	80	5	–	–	10	5	0,32	$\frac{29,8}{4,9}$	$\frac{38,4}{9,1}$	$\frac{48,8}{8,5}$
3	70	–	15	–	10	5	0,34	$\frac{24,4}{4,9}$	$\frac{32,8}{7,6}$	$\frac{46,2}{8,3}$
4	61	–	–	24	10	5	0,35	$\frac{25,1}{3,6}$	$\frac{35,1}{8,3}$	$\frac{48,1}{7,3}$

Примітки:

1. м/с – метасилікат натрію пентагідрат;
2. пігмент – коричневий, мінеральний;
3. пісок стандартний.
4. діаметр розпливу конусу – 140...150 мм.

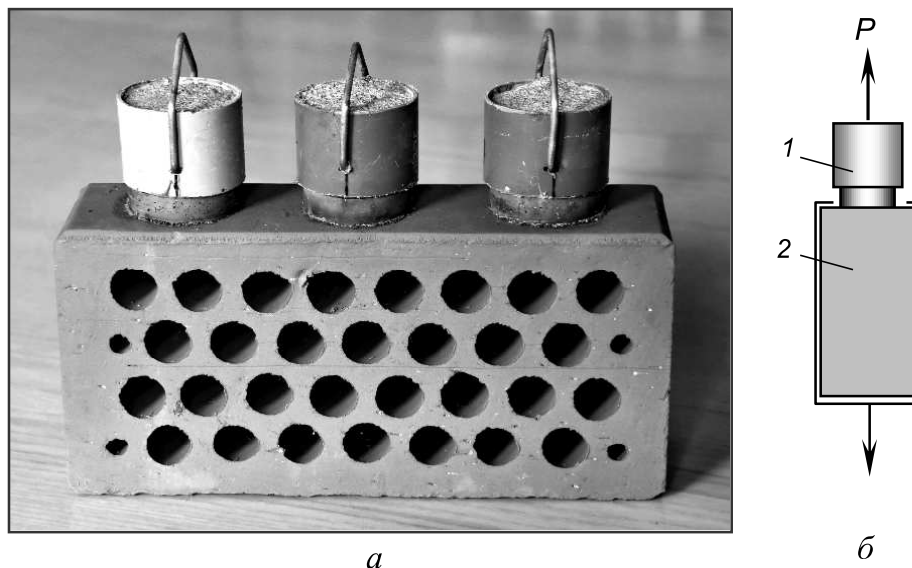
Як видно з Табл.2, декоративні шлаколужні розчини мають у віці 28 діб міцність на стиск 48,1...48,8 МПа. Усі склади декоративних розчинів демонструють хорошу динаміку твердіння і, виходячи з міцності у віці 2 діб – 25,1...29,8 МПа, їх можна віднести до швидкотверднучих.

З використанням складів, представлених у Табл.2, було виконано випробування декоративних розчинів на адгезію до основи

Випробування на адгезію виконувались згідно з методикою, викладеною у ДСТУ Б В.2.7-239:2010 Будівельні матеріали. Розчини будівельні. Методи випробувань (EN 1015-11:1999, NEQ).

Зразки кожного складу формувалися на основі у вигляді циліндрів висотою 5 см та діаметром 5 см у кількості 3 шт. (Рис.1, а). Нижня частина пластикової форми через 2 доби твердіння знімалася, і подальше твердіння відбувалося у повітряно-сухих умовах за температури 22...24°C та відносної вологості близько 70%. В якості основи була використана цегла лицьова з водопоглинанням 10,4% мас.

Випробування зразків на відрив від основи виконувалося через 9 діб з моменту формування на розривній машині FM-250 (Німеччина). Схема випробувань представлена на Рис.1, б.



a

б

Рис.1

Зовнішній вигляд зразків перед випробуванням (*a*) та схема випробувань зразків на адгезію (*б*): 1 – зразок; 2 – основа

Результати випробувань представлені у Табл.3 та на Рис.2. Як видно з Рис.2, руйнування відбувається по матеріалу основи. Тобто, у всіх випадках внутрішня міцність зразків (когезія) і адгезія до основи виявилися вищими за міцність самої основи.

Адгезія декоративних шлаколужних цементів

Міцність на відрив від основи, МПа			
Контрольні (без добавок)	з добавкою TiO_2 (5%)	з добавкою каоліну (15%)	з добавкою $CaCO_3$ (24%)
5,44	5,31	5,52	5,22

Примітка. Крім відбілюючих добавок до складу всіх декоративних шлаколужних цементів входив коричневий мінеральний пігмент у кількості 5%.

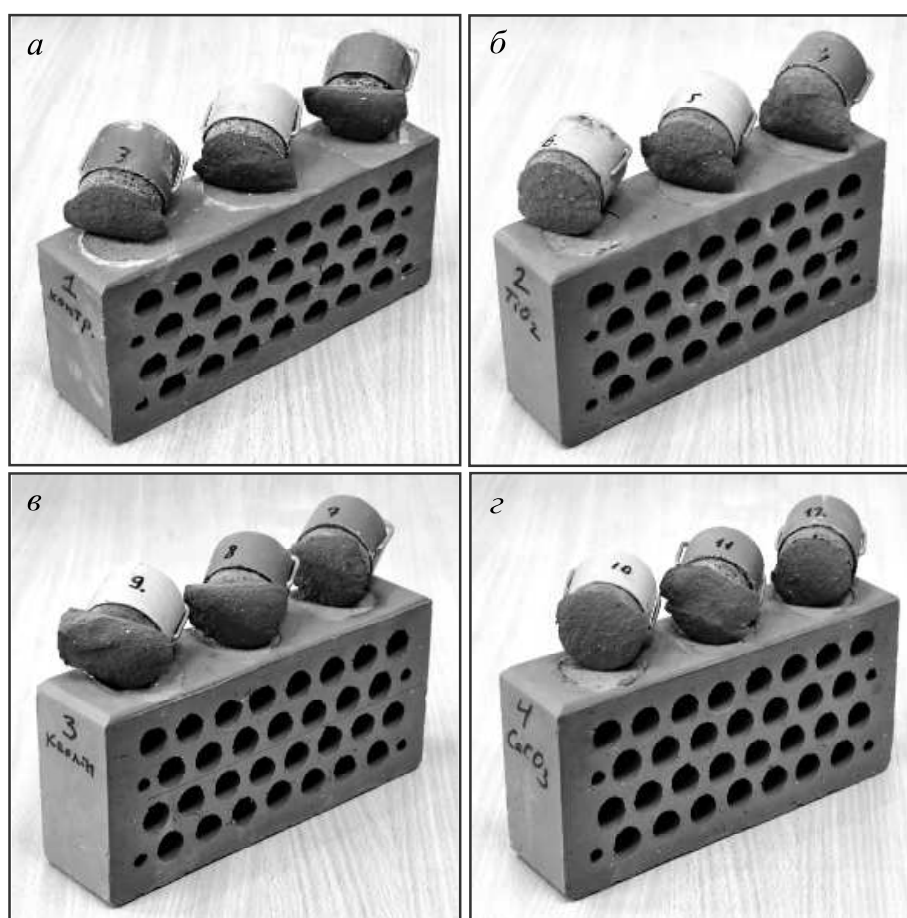


Рис.2. Вигляд зразків після випробувань:
a – контрольні зразки без добавок; *б* – TiO_2 (5%);
в – каолін (15%); *г* – $CaCO_3$ (24%)

Водоутримуючою здатністю розчинової суміші називають її здатність утримувати воду у своєму складі при відсмоктуванні пористою основою. Суміші з низькою водоутримуючою здатністю розшаровуються при транспортуванні, віддають свою воду конструкціям (цегляним, бетонним), на які наносяться.

У результаті зневоднення може виявитися, що води у розчиновій суміші залишиться недостатньо для твердіння розчину і він не набере необхідної міцності. Тому ця характеристика розчинової суміші є однією з пріоритетних.

Випробування на водоутримання виконувались згідно з методикою, викладеною в ДСТУ Б В.2.7-239:2010 Будівельні матеріали. Розчини будівельні. Методи випробувань (EN 1015-11:1999, NEQ). Результати випробувань викладені у Табл.4.

Таблиця 4

Водоутримуюча здатність декоративних шлаколузних цементів

Склад	Водоутримуюча здатність свіжих розчинів, приготованих у лабораторних умовах, %			
	Контрольні (без добавок)	з добавкою TiO ₂ (5%)	з добавкою каоліну (15%)	з добавкою CaCO ₃ (24%)
Без водоутримуючої добавки	94,3	95,1	96,5	95,9
З добавкою КМЦ (0,25%)	96,2	97,0	98,6	98,2

Примітка. Окрім відбілюючих добавок до складу всіх декоративних шлаколузних цементів входив коричневий мінеральний пігмент у кількості 5%.

Як видно із даних Табл.4, водоутримуюча здатність усіх складів, у тому числі і контрольних, є достатньо високою і знаходиться у межах 94,3...96,5%. Введення добавки КМЦ покращило ці показники до рівня 96,2...98,6%. Окрім підвищення водоутримуючої здатності введення добавки КМЦ сприяє покращенню реологічних властивостей суміші, підвищенню пластичності і зручності роботи з розчином.

Висновки

У результаті проведених досліджень продемонстрована висока адгезія шлаколузних декоративних цементів до цегляної основи. При випробуванні руйнування відбувається по матеріалу основи. Тобто, у всіх випадках міцність зразків розчину і адгезія до основи виявилися вищими за міцність самої основи.

Встановлено, що водоутримуюча здатність свіжоприготованих у лабораторних умовах шлаколузних декоративних розчинів складає 95,1...96,5%. Введення добавки КМЦ підвищує цей показник до рівня 97...98,6% з одночасним покращенням реологічних властивостей розчину.

Крім того, наявність водоутримуючої добавки потенційно значно 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. Gartner E. Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements. *Cement and Concrete Research* 34(9):1489-1498. 2004. DOI:10.1016/j.cemconres.2004.01.021.

2. Damtoft J.S., Lukasik J., Herfort D., Sorrentino D., Gartner E. Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research* 38(2), 115-127. 2008. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.09.008

3. John L. Provis, Jannie S.J. van Deventer: Alkali Activated Materials. State-of-the-Art Report. RILEM TC 224-AAM. Springer. 2014. DOI 10.1007/978-94-007-7672-2

4. Taylor M., Tarn C, Gielen D. Energy efficiency and CO₂ emissions from the global cement industry. International Energy Agency. 2006.

5. А.с. № 446480 Вяжущее / Сидоченко И.М., Кругляк С.Л., Румына Г.В., Глуховский В.Д., Скурчинская Ж.В. Заявл.15.01.73. Бюл. изобрет. 1974, №38.

A.s. № 446480 Vjzhushhee / Sidochenko I.M., Krugljak S.L., Rumyna G.V., Gluhovskij V.D., Skurchinskaja Zh.V. Zajavl.15.01.73. Vjul. izobret. 1974, №38. (in Russian).

6. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / под общ. ред. проф. В.Д.Глуховского. Киев : Вища школа, 1979. 232 с.

Shhelochnye i shhelochno-shhelochnozemel'nye gidravlicheskie vjzhushhie i betony / pod obshh. red. prof. V.D.Gluhovskogo. Kiev : Vishha shkola, 1979. 232 p. (in Russian).

7. Krivenko P. V., Kovalchuk A. Yu., Ostrovskaja L. M. Studying of possibility of increase of slag-alkali cements whiteness degree. Collection *Building materials, producters and technical equipment*. 2011. No 41. (Kyiv, Research Institute of Building Materials and Products). P. 10-14.

8. Тамазов М. В., Довженко И. Г., Кондюрин А. М. Безобжиговое декоративное вяжущее на основе сталеплавильного шлака и золошлака ГРЭС. *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2012. №4. С.66-69.

Tamazov M. V., Dovzhenko I. G., Kondjurin A. M. Bezobzhigovoe dekorativnoe vjzhushhee na osnove staleplavil'nogo shlaka i zoloshlaka GRJeS. *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova*. 2012. №4. P.66-69. (in Russian).

9. Kryvenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T., Kotiv R. Decorative multi-component Alkali Activated Cements for restoration and finishing works. *Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, Switzerland*. 2014. v.897. P. 45-48. <http://doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.897.45>.

10. 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>

11. 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

12. Кривенко П.В., Ковальчук О.Ю. Управління декоративними властивостями лужних цементів. *Науковий вісник будівництва*. 2019. Т.2. №2(95). С. 280-285. <https://doi.org/10.29295/2311-7257-2019-96-2-280-285>.

Kryvenko P.V., Koval'chuk O.Ju. Upravlinnja dekoratyvnymy vlastyvjamy luzhnyh cementiv. *Naukovyj visnyk budivnytva*. 2019. V.2. №2(95). pp. 280-285. <https://doi.org/10.29295/2311-7257-2019-96-2-280-285>. (in Russian).

13. Luciano Fernandes de Magalhães, Sâmara França, Michelly dos Santos Oliveira, Ricardo André Fiorotti Peixoto, Sofia Araújo Lima Bessa Augusto Cesar da Silva Bezerra. Iron ore tailings as a supplementary cementitious material in the production of pigmented cements. *Journal of Cleaner Production*. 2020. vol. 274(335). 123260. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123260>.

14. José Lucas Barros Galvão, Humberto Dias Andrade, Guilherme Brigolini, Ricardo André Fiorotti Peixoto, Julia Castro Mendes. Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints. *Journal of Cleaner Production*. 2018. vol. 200, P. 412-422.

15. A.M. Rashad, W.M. Morsi, S.A. Khafaga. Effect of limestone powder on mechanical strength, durability and drying shrinkage of alkali-activated slag pastes. *Innov. Infrastruct. Solut.* 6, vol. 127, 2021. <https://doi.org/10.1007/s41062-021-00496-y>.

16. 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.

17. 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>.

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

DSTU EN 196-1:2019 (EN 196-1:2016, IDT) Metody vyprobuvannja cementu. Chastyna 1. Vyznachennja micnosti. Kyi'v : Minregionbud Ukrai'ny. 2020. 25 p. (in Ukrainian).

19. ДСТУ Б В.2.7-239:2010 Будівельні матеріали. Розчини будівельні. Методи випробувань (EN 1015-11:1999, NEQ) Київ : Мінрегіонбуд України, 2010. 33 с.

DSTU B V.2.7-239:2010 Budivel'ni materialy. Rozchyny budivel'ni. Metody vyprobuvan' (EN 1015-11:1999, NEQ) Kyi'v : Minregionbud Ukrai'ny. 2010. 33 p. (in Ukrainian).