

УДК 691.5

В. И. Логанина

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

ВЛИЯНИЕ ПУЦЦОЛАНОВЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ ИЗВЕСТИ

Исследование направлено на изучение свойств гидравлической извести с пуццолановыми добавками, применяемой в составах для реставрации объектов культурного наследия. В работе применяли природную гидравлическую известь «Тамасли» NHL5. В качестве пуццолановых добавок использовали диатомит марки NDP-Д-230, микрокремнезем МК-85 с насыпной плотностью 150...399 кг/м³, удельной поверхностью 12000 м²/кг (ГОСТ Р 58894—2020) и микрокаолинит с удельной поверхностью 1670 м²/кг, истинной плотностью 2500 кг/см³, насыпной плотностью 410 кг/м³. Состав продукта, морфология продукта известковых паст измерялись методами термогравиметрического дифференциального термического анализа, сканирующей электронной микроскопии. Прочность при сжатии полученных в результате исследований образцов определялась с помощью испытательной машины типа ИР 5057-50. Рассчитаны пуццолановый индекс и вклад пуццоланового эффекта. Установлено, что замена гидравлической извести на пуццолановые добавки приводит к повышению прочности на сжатие. Использование 20 % микрокаолинита в качестве пуццолановой добавки приводит к большему повышению прочности на сжатие. Наибольший эффект повышения прочности на сжатие наблюдается при совместном использовании диатомита и микрокаолинита. При этом процентное значение вклада пуццоланового эффекта в возрасте 28 сут составляет 33,3 %. Реакция карбонизации образцов на основе гидравлической извести NHL5 имеет более высокую скорость на ранней стадии твердения (до 28 сут) по сравнению с образцами с использованием пуццолановых добавок. Продукты гидратации паст на основе гидравлической извести NHL и диатомита представляют собой гидросиликаты C-S-H, намотанные на поверхность гидроксида кальция Ca(OH)₂, и в основном существуют в виде волокнистого и сетчатого состояния. Структура образцов с добавлением пуццолановых добавок содержит меньшее количество портландита, кальция и большее содержание гидросиликата кальция.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гидравлическая известь, пуццолановые добавки, структурообразование, прочность, пуццолановый индекс.

Введение

Глобальное потепление и последствия изменения климата, ощущаемые во всем мире, вызывают растущую озабоченность по поводу потребления энергии. В связи с этим предпринимаются шаги по использованию в строительстве экологически чистых материалов с меньшим воздействием на окружающую среду. Цементная промышленность генерирует около 5 % мировых выбросов CO₂ от сжигания топлива в печи. Использование гидравлической извести в качестве связующего в бетонном растворе является более эффективным, особенно в тех случаях, когда требуется умеренная механическая прочность [1—3]. В прошлом в практике отделочных работ с успехом применяли гидравлическую известь. Преимущества использования гидравлической извести заключаются в экологической чистоте, паропроницаемости покрытий, отсутствии высолов на поверхности.

Согласно стандарту EN 459-1 гидравлическая известь классифицируется как NHL2, NHL3,5 и NHL5. 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 стандартом¹ гидравлическая известь делится на слабогидравлическую и сильногидравлическую.

Современная европейская тенденция в области сохранения архитектуры заключается в использовании гидравлической извести категорий NHL или NHL-Z в соответствии со спецификацией EN459. Растворы на основе натуральной гидравлической извести (NHL) широко используются для реставрационных работ благодаря хорошей совместимости с материалом основания с точки зрения физических, химических и механических свойств [4—7].

В России гидравлическую известь в настоящее время выпускают в небольшом количестве. Ее используют для изготовления строительных растворов, применяемых для кладки и штукатурки в сухой и влажной среде [8, 9].

Реакция гидратации натуральной гидравлической извести NHL может быть улучшена путем использования пуццоланового материала природного или искусственного происхождения, т. к. некарбонизированный портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в структуре известкового камня, взаимодействуя с пуццолановой добавкой, способствует образованию компактной структуры с C-S(A)-H, что способствует повышению устойчивости к окружающей среде [10—14].

Однако свойства гидравлической извести NHL, в частности при использовании с пуццолановыми материалами, еще недостаточно изучены. Не установлен оптимальный вид пуццолановой добавки с точки зрения формирования структуры и свойств отделочных растворов.

В связи с этим *целью работы* является определение оптимального вида и количества пуццолановой добавки в рецептуре штукатурного раствора, предназначенного для выполнения реставрационных работ объектов культурного наследия.

Материалы и методы исследований

В работе применяли природную гидравлическую известь «Тамасли» NHL5. Гидравлический модуль извести составляет $M = 2,69$. Минералогический состав гидравлической извести представлен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Минералогический состав гидравлической извести

Наименование минералов	Химическая формула	Значения
Карбонат кальция непрокаленный	CaCO_3	0,1
Двухкальциевый силикат	2CaSiO_2	48,7
Гидроксид кальция (свободная гашеная гидратная известь)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5,3
Сульфат кальция (гипс)	CaSO_4	35,8
Оксид кальция (негашеная известь)	CaO	0,6
Оксид магния	MgO	1,7
Карбонат магния	MgCO_3	1,1
Карбонат магния-кальция доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	4,7
Алюминат трикальция	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	1,5
Алюмоферрит кальция (феррит)	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	0,5
Дисульфид железа	FeS_2	

¹ ГОСТ 9179—77. Известь строительная. Технические условия. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200000306>.

В качестве пуццолановых добавок применяли диатомит марки NDP-D-230 (г. Никольск, Пензенская обл.), микрокремнезем МК-85 с насыпной плотностью 150...399 кг/м³, удельной поверхностью 12000 м²/кг² и микроаолинит с удельной поверхностью 1670 м²/кг, истинной плотностью 2,50 г/см³, насыпной плотностью 410 кг/м³.

Технические характеристики диатомита приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Технические характеристики диатомита

Наименование показателей	Значения
Цвет	бежевый
Влажность,	2,5...3
Истинная плотность, кг/м ³	2060
Средняя плотность, кг/м ³	200...230
Пористость, %	89,1
Удельная поверхность см ² /г	30 000...33 000

Состав диатомита представлен следующими оксидами, %: SiO₂ — 84...87, Al₂O₃ — 5...6, Fe₂O₃ — 2,5...3, CaO — 0,61.

При проведении исследований часть гидравлической извести NHL5 была заменена 10 % и 20 % пуццолановыми добавками. Отверждение образцов проводилось при постоянных температуре и относительной влажности (22 ± 3 °C и 60 % соответственно).

Состав продукта, морфология продукта известковых паст измерены с помощью термогравиметрического дифференциального термического анализа (TG-DTA), сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Прочность при сжатии образцов, получаемых в результате исследований, устанавливали с помощью испытательной машины типа ИР 5057-50 и определяли по формуле:

$$R_{сж} = \frac{P}{F}, \quad (1)$$

где P — разрушающая сила, Н; F — площадь поперечного сечения образца до испытания, м².

Коэффициент удельной прочности R определялся как вклад в прочность от единицы гидравлической извести и единицы минеральной добавки:

$$R = \frac{f_c}{p}, \quad (2)$$

где f_c — прочность на сжатие; p — процент минеральной добавки в материалах.

Вклад пуццоланового эффекта в прочность за счет минеральной добавки определялся по формуле:

² ГОСТ Р 58894—2020. Микрокремнезем конденсированный для бетонов и строительных растворов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200173805>.

$$R_p = R_m - R_c, \quad (3)$$

где R_c выражает вклад единицы вяжущего в прочность без какой-либо минеральной добавки; R_m выражает вклад единицы минеральной добавки в прочность.

Индекс удельной прочности K определяли как отношение R_m к R_c :

$$K = \frac{R_m}{R_c}. \quad (4)$$

Пуццолановый индекс определялся по формуле:

$$P = 100 \cdot \frac{R_p}{R_m}. \quad (5)$$

Результаты

В таблице 3 приведены результаты оценки прочности известкового камня на основе гидравлической извести. Установлено, что прочность при сжатии образцов на основе 100 % гидравлической извести в возрасте 28 сут воздушно-сухого твердения составляет 2,8 МПа.

Замена гидравлической извести диатомитом приводит к повышению прочности при сжатии. Так, при замене 20 % гидравлической извести диатомитом прочность при сжатии в возрасте 28 сут составляет 3,5 МПа, а при замене 10 % диатомитом — 3,0 МПа. Применение в качестве пуццолановой добавки микрокаолинита в количестве 20 % приводит к большему повышению прочности при сжатии, составляющей 3,9 МПа. Наибольший эффект повышения прочности при сжатии наблюдается при совместном использовании диатомита и микрокаолинита. В этом случае процентное значение вклада пуццоланового эффекта в возрасте 28 сут составляет 33,3 %.

Так как пуццолановая реакция идет медленнее по сравнению с гидравлической реакцией, то в более позднем возрасте наблюдается больший эффект от введения пуццолановых добавок. Вклад пуццоланового эффекта в прочность на сжатие раствора при введении микрокаолинита и диатомита в возрасте 90 сут составляет 2,3 МПа или в процентном соотношении 37,7 %.

Проведен TG-DTA композита на основе гидравлической извести. Выявлено, что эндотермический эффект при температуре 93...173 °С (рис. 1), составляющий $Q = 33,45$ Дж/г, связан с удалением адсорбированной воды, а также частичным обезвоживанием гидроалюминатов кальция, которое сопровождается потерей массы в образце, составляющей 0,03 г. Экзоэффект, составляющий $Q = 1,589$ Дж/г (см. рис. 1), вызван наличием выделившейся в процессе гидратации гелеобразной массы. Интенсивный эндоэффект на термограмме в интервале 486,4...576,1 °С связан с дегидратацией портландита, а также удалением первоначально химически связанной воды. Эндоэффект в интервале температур 820,5...963 °С обусловлен диссоциацией кальцита и составляет $Q = 129,88$ Дж/г, потеря массы составляет 0,04 г.

При анализе термограмм образцов на основе гидравлической извести с применением диатомита установлено, что эндотермический эффект при температуре 705,5...982,7 °С у образцов с применением диатомита больше и составляет $Q = 151,39$ Дж/г (рис. 2). Более высокое значение эндотермиче-

ского эффекта обусловлено большим количеством гидросиликатов кальция вследствие взаимодействия портландита с диатомитом. Дioxid углерода расщепляет гидратированный силикат кальция на карбонат кальция, увеличивая его содержание.

Таблица 3

Прочность при сжатии образцов

Состав	Прочность образца на основе гидравлической извести, МПа	Индекс пуццолановой прочности, K	Вклад пуццоланового эффекта в прочность на сжатие раствора из-за минеральной добавки R_p , МПа	Процентное значение вклада пуццоланового эффекта P в прочность
На основе гидравлической извести	2,8/3,8	—	—	—
Замена гидравлической извести диатомитом (20 %)	3,5/4,9	1,25/1,29	0,7/1,1	20/22,4
Замена гидравлической извести диатомитом (10 %)	3,0/4,3	1,07/1,13	0,2/0,5	6,6/11,62
Замена гидравлической извести микрокремнеземом (10 %)	2,9/4,1	1,035/1,07	0,1/0,3	3,44/7,31
Замена гидравлической извести микрокремнеземом (20 %)	3,2/4,5	1,142/1,184	0,4/0,7	12,5/15,55
Замена гидравлической извести микрокаолинитом (10 %)	3,6/5,1	1,285/1,342	0,8/1,3	22,2/25,49
Замена гидравлической извести микрокаолинитом (20 %)	3,9/5,4	1,392/1,42	1,1/1,6	28,2/29,62
Замена гидравлической извести микрокаолинитом (20 %) + диатомитом (20 %)	4,2/6,1	1,5/1,605	1,4/2,3	33,3/37,7

Примечание. Первое число — значение показателей в возрасте 28 сут твердения, второе число — в возрасте 90 сут твердения.

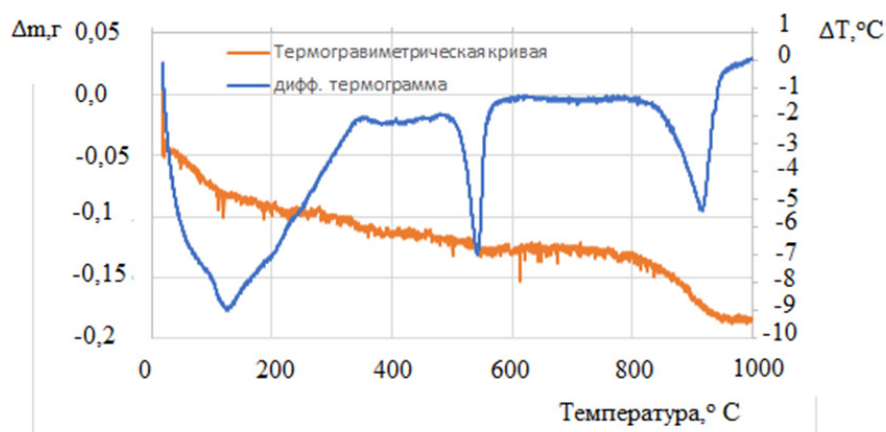


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического анализа образцов на основе гидравлической извести в возрасте 28 сут твердения

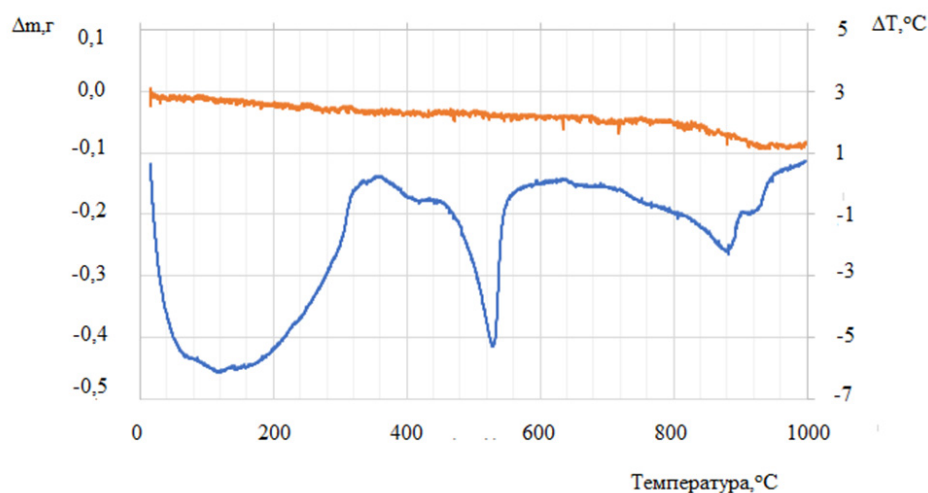


Рис. 2. Кривые дифференциально-термического анализа образцов на основе гидравлической извести с добавкой диатомита в возрасте 28 сут твердения

Реакция карбонизации образцов на основе гидравлической извести NHL5 имеет более высокую скорость на ранней стадии затвердевания (до 28 сут) по сравнению с образцами с применением диатомита, что, очевидно, обусловлено более плотной структурой образцов с применением диатомита вследствие протекания пуццолановой реакции и образования дополнительного количества гидрата силиката кальция (C-S-H).

Микроморфология отвержденных паст на основе гидравлической извести NHL показана на рис. 3.

Можно отметить наличие частично игольчатого гидросиликата кальция (C-S-H). Имеются крупные кристаллы кальцита CaCO_3 . Зафиксирована рыхлая структура и большая пористость. Продукты гидратации паст на основе гидравлической извести NHL и диатомита представляют собой гидросиликаты C-S-H,

обернутые на поверхности $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и в основном существуют в форме волокнистого и сетчатого состояния. Кристаллы CaCO_3 , образовавшиеся в результате карбонизации портландита, переплетаясь с гидросиликатами C-S-H, способствуют образованию более компактной микроструктуры.

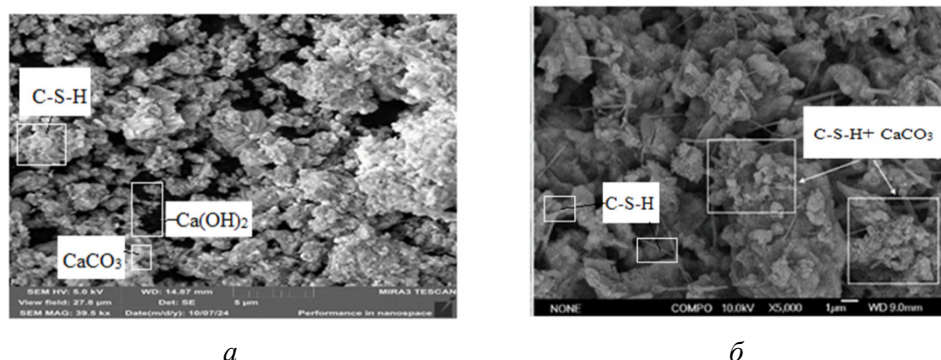


Рис. 3. Микроструктура композитов на основе гидравлической извести ($\times 20000$):
а — гидравлическая известь; б — гидравлическая известь с диатомитом

Выводы

Установлено, что введение пуццолановых добавок в рецептуру композиций на основе гидравлической извести способствует повышению прочности. Сравнительный TG-DTA выявил более низкое содержание портландита, кальцита и более высокое содержание гидросиликата кальция в структуре образцов с добавлением диатомита. В возрасте до 28 дней реакция карбонизации образцов на основе гидравлической извести NHL5 протекает с более высокой скоростью на ранней стадии твердения по сравнению с образцами, в которых используется диатомит.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. New natural hydraulic lime mortrs-physical and microstructural properties in different curing conditions / J. Grilo, P. Faria, R. Veiga, A. S. Silva, V. Silva, A. Velosa // Constr. Build. Mater. 2014. Vol. 54. Pp. 378—384. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.12.078.
2. 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. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.09.001.
3. Silv B. A., Ferreira Pinto A. P., Gomes A. Natural hydraulic lime versus cement for blended lime mortars for restoration works // Constr. Build. Mater. 2015. Vol. 94. Pp. 346—360. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.06.058.
4. The environmental credentials of hydraulic lime-pozzolan concretes / E. R. Gris, K. A. Paine, A. Heath, J. Norman, H. Pinder // J. Clean. Prod. 2015. Vol. 93. Pp. 26—37. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.01.047.
5. Zeng Q., Li K., Fenchon T., Dangla P. Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for flyash cement pastes // Constr. Build. Mater. 2012. Vol. 27. Pp. 560—569. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.07.007.
6. Ariz A., Cultrone G. Aerial lime-based mortars blended with a pozzolanic additive and different admixtures: a mineralogical, textural and physical-mechanical study // Constr. Build. Mater. 2012. Vol. 31. Pp. 135—143. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.069.
7. Xu S. Q., Ma Q. L., Wang J. L. Combined effect of isobutyltriethoxysilane and silica fume on the performance of natural hydraulic lime-based mortars // Constr. Build. Mater. 2018. Vol. 162. Pp. 181—191. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.150.

8. Шелихов Н. С., Рахимов Р. З. Гидравлическая известь и римский цемент из минерального сырья Татарстана. // Строительный вестник Татарстана. 2005. № 2. С. 48—53. DOI: 10.1134/S0020168516110169.
9. Логанина В. И., Фильчакин Н. С. Учет свободной поверхностной энергии песка при разработке штукатурных составов // Строительные материалы, оборудование, технологии 21 века. 2024. № 6. С. 47—51.
10. Xu S., Wang J., Sun Y. Effect of water binder ratio on the early hydration of natural hydraulic lime // Mater. Struct. 2015. Vol. 48. Pp. 3431—3441.
11. Pontes J, Santos-Silva A, Faria P. Evaluation of pozzolanic reactivity of artificial pozzolans // Mater Sci Forum. 2012. Vol. 730—732. Pp. 433—438. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.730-732.433.
12. Faria P, Martins A. Influence of cure conditions on lime and lime-metakaolin mortars // XII DBMC — 12th international conference on durability of building materials and components. 2011. Pp. 1—8.
13. Gameiro A., Santos-Silva A., Veiga R., Velosa A. Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing // Thermochim Acta. 2012. Vol. 535. Pp. 36—41. DOI: 10.1016/j.tca.2012.02.013.
14. Gameiro A., Santos-Silva A., Veiga M. R., Velosa A. L. Phase and microstructural characterization of lime-MK blended mixes // Mater Sci Forum. 2012. Vol. 730—732. Pp. 135—140. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.730-732.135.

© Логанина В. И., 2025

Поступила в редакцию
06.05.2025

Ссылка для цитирования:

Логанина В. И. Влияние пуццолановых добавок на свойства растворов на основе гидравлической извести // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2025. Вып. 3(100). С. 22—30. DOI: 10.35211/18154360_2025_3_22.

Об авторе:

Логанина Валентина Ивановна — д-р техн. наук, проф., зав. каф. управления качеством, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства (ПГУАС). Российская Федерация, 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28; loganin@mail.ru

Valentina I. Loganina

Penza State University of Architecture and Construction

THE EFFECT OF POZZOLAN ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF SOLUTIONS BASED ON HYDRAULIC LIME

The research aims to study the properties of hydraulic lime with pozzolanic additives used in compositions for the restoration of cultural heritage sites. Natural hydraulic lime “Tamasli” NHL5 was used in the work. Diatomite grade NDP-D-230, microsilica MK-85 with a bulk density of 150...399 kg/m³, a specific surface area of 12,000 m²/kg (GOST R 58894—2020) and microkaolinite with a specific surface area of 1670 m²/kg, a true density of 2500 kg/cm³, and a bulk density of 410 kg/m³ were used as pozzolanic additives. The product composition, product morphology of lime pastes were measured by thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA), scanning electron microscopy (SEM). The compressive strength of the samples obtained as a result of the studies was determined using a testing machine of the IR 5057—50 type. The pozzolanic index and the contribution of the pozzolanic effect were calculated. Replacing hydraulic lime with pozzolanic additives results in an increase in compressive strength. The use of 20 % microkaolinite as a pozzolanic additive results in a greater increase in compressive strength. The greatest effect of increasing compressive strength is observed with the combined use of diatomite and microkaolinite. In this case, the percentage value of the contribution of the pozzolanic effect at the age of 28 days is 33.3 %. The carbonation reaction of samples based on NHL5 hydraulic lime has a higher rate at the early stage of hardening (up to 28 days), compared to samples using pozzolanic additives. The hydration products

of pastes based on NHL hydraulic lime and diatomite are C-S-H hydrosilicates wrapped on the surface of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and mainly exist in the form of a fibrous and mesh state.

Key words: hydraulic lime, pozzolanic additives, structure formation, strength, pozzolanic index.

For citation:

Loganina V. I. [The effect of pozzolan additives on the properties of solutions based on hydraulic lime]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arhitektura* [Bulletin of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Civil Engineering and Architecture], 2025, iss. 3, pp. 22—30. DOI: 10.35211/18154360_2025_3_22.

About author:

Valentina I. Loganina — Doctor of Engineering Sciences, Professor, Penza State University of Architecture and Construction (PSUAS). 28, Titova st., Penza, 440028, Russian Federation; loganin@mail.ru