

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Silikātu materiālu institūts

Inta KIRILOVIČA

Doktora studiju programmas “Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

**HIDRAULISKAS JAVU SAISTVIELAS IZSTRĀDE DOLOMĪTA
ROMĀNCEMENTA OBJEKTU RESTAURĀCIJAI**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskā vadītāja
Dr. sc. ing.
Linda KRĀĢE

RTU Izdevniecība
Rīga 2016

Kiriloviča I. Hidrauliskas javu saistvielas
izstrāde dolomīta romāncementa objektu
restaurācijai. Promocijas darba
kopsavilkums. – Rīga: RTU
Izdevniecība, 2016. – 28 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU promocijas
padomes “RTU P-02” 2016. gada
12. maija sēdes lēmumu Nr. 3.

ISBN 978-9934-10-838-9

**PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU
DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI
RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2016. gada 14. septembrī plkst. 15 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, Konferenču zālē (272. telpa).

OFICIĀLIE RECENZENTI

Asociētais profesors *Dr. habil. sc. ing.* Visvaldis Švinka
Silikātu materiālu institūts, Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Asociētais profesors *Dr. geol.* Ģirts Stinkulis
Pamatiežu ģeoloģijas katedra, Latvijas Universitāte, Latvija

Asociētais profesors *Dr. Roman Kozłowski*
Katalīzes un virsmas ķīmijas institūts, Polijas Zinātņu akadēmija, Polija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Inta Kiriloviča (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas (literatūras apskats, metodiskā daļa, eksperimentālā daļa) un secinājumi. Darba apjoms ir 129 lappuses, tajā ietverti 73 attēli, 10 tabulu, 27 vienādojumi, seši pielikumi un izmantotās literatūras saraksts ar 93 atsaucēm.

PATEICĪBA

Liels paldies manai darba vadītājai Lindai Krāģei par veltīto laiku, rūpīgi palīdzot formulēt darba virzienu. Neizmērojama pateicība Intai Vītiņai un Laumai Lindiņai par aizrautību, uzmundrinājumu, atzinību, iedziļināšanos, palīdzīgu roku, kas sniegta darba izstrādē. Bez jūsu pieredzes un dziļajām zināšanām šādu darbu paveikt nebūtu iespējams.

Pateicība arī citiem kolēģiem, kas palīdzēja atsevišķu darbu veikšanā – Silvijai Igaunei-Blumbergai, Intai Timmai, Santai Lagzdiņai, Līgai Grasei, Laimonam Bīdermanim. Sirsnīgs paldies Ievai Zaķei-Tiļugai, kas, pati tikko aizstāvējusi doktora grādu, sniedza padomu un atbalstu un palīdzēja publikācijas sagatavošanas darbos.

Vēlos no sirds teikt paldies savai ģimenei, kas darīja visu iespējamo, lai man būtu iespēja atrast laiku šā darba sagatavošanai.

SATURS

VISPĀRĪGS DARBA RAKSTUROJUMS	6
Tēmas aktualitāte	6
Promocijas darba mērķis.....	6
Promocijas darba uzdevumi	6
Zinātniskā novitāte	6
Darba praktiskā nozīme	7
Darba aprobācija	7
AIZSTĀVAMĀS TĒZES	8
DARBA SATURS	9
Literatūras apskats	9
Metodika	10
Rezultāti un to izvērtējums	12
Vēsturisku mūrjavu raksturojums	12
Sintēzei izmantoto izejvielu raksturojums	13
Sintezētās saistvielas raksturojums pēc apdedzināšanas.....	13
Sintezētās saistvielas raksturojums pēc hidratācijas	15
SECINĀJUMI.....	23
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	25
AUTORES PUBLIKĀCIJAS UN DALĪBA KONFERENCĒS.....	26

VISPĀRĪGS DARBA RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Latvijā 19./20. gs. mijā būvniecībā plaši izmantota javu saistviela bija dolomīta romāncements. Tas lietots daudzu tā laika vēsturisku ēku – būtisku arhitektūras pieminekļu – celtniecībā. Līdz ar materiāla ražošanas izbeigšanu 20. gs. vidū ir zudušas arī zināšanas par dolomīta romāncementa iegūšanu un īpašībām. Turklāt restaurācijas vajadzībām ir nepieciešams saderīgs materiāls, un tāds pašlaik komerciāli nav pieejams.

Oriģinālās dolomīta romāncementa izejvielas – dolomīta merģeļa – ieguve ir apgrūtināta, tāpēc izejvielu klāsts tiek papildināts, sintezējot atbilstošu saistvielu no dolomīta miltu un māla maisījuma.

Šāda saistviela restaurācijas vajadzībām kalpotu kā tuvākā saderīgā saistviela dolomīta romāncementa mūrjavu restaurācijai. Izejvielu izvēle balstīta uz ekonomisku un ekoloģisku izdevīgumu, jo izejvielas – māls un dolomīta milti – ir vietējas izcelsmes, turklāt dolomīta milti ir ražošanas blakusprodukts.

Promocijas darba mērķis

Darba mērķis ir hidrauliskas saistvielas sintēze sistēmā māls-dolomīts, kas saderīgu ķīmisko un fizikālo īpašību dēļ būtu piemērota vēsturiskās saistvielas – dolomīta romāncementa – objektu restaurācijai.

Promocijas darba uzdevumi

Darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi uzdevumi:

- apzināt un apkopot literatūrā pieejamos datus par romāncementu, tā iegūšanu un īpašībām, īpaši par dolomīta romāncementu;
- sintezēt zemtemperatūras hidraulisku javu saistvielu sistēmā māls-dolomīts;
- raksturot hidraulisku saistvielu cietēšanas laikā notiekošos fizikāli ķīmiskos procesus;
- noteikt sintezētās saistvielas ķīmisko un mineraloģisko sastāvu pēc apdedzināšanas un pēc hidratācijas, kā arī fizikālās un mehāniskās īpašības;
- izvērtēt apdedzināšanas temperatūras un mālu daudzuma ietekmi uz saistvielas sastāvu;
- izvērtēt sintezētās saistvielas atbilstību izmantošanai restaurācijā.

Zinātniskā novitāte

Promocijas darba novitāte ir saistīta ar jaunas, ar dolomīta romāncementu saderīgas javu saistvielas sintēzi no mālu un dolomīta miltu maisījuma, un tās īpašību izpēti, izvērtējot materiālu saderību. Vēsturiski dolomīta romāncementa ieguvei izmantotā izejviela – dabīgs izeis (dolomīta merģelis) – vairs nav pietiekami pieejams, tāpēc izejvielu klāsts tiek papildināts, sintezējot javu saistvielu no dolomīta miltu un mālu maisījuma.

Noskaidrota apdedzināšanas temperatūras ietekme uz sintezētās saistvielas aktivitāti un hidraulisku komponentu veidošanos. Padziļināti skaidrots no dolomīta miltiem un māla sintezētās saistvielas cietēšanas process ilgstošā laika periodā, pierādot MgO hidratācijas un karbonizācijas produktu būtisko lomu stiprības paaugstināšanā.

Darba praktiskā nozīme

Darba praktiskā nozīme ir saistīta ar javu saistvielas izstrādi restaurācijas mērķiem, kas saderīgu ķīmisko un fizikālo īpašību dēļ būtu piemērota 19./20. gs. mijā celtnozīmīgu arhitektūras pieminekļu restaurācijai, kuros izmantota vēsturiska javu saistviela – dolomīta romāncements. Komerciāli nav pieejamas ar dolomīta romāncementu saderīgas javu saistvielas, tāpēc materiālu klāsts tiek papildināts, iegūstot hidraulisku, porainu zemtemperatūras javu saistvielu no vietējām izejvielām – dolomīta miltiem un māla. Izstrādātā tehnoloģija sniedz ekoloģisku un ekonomisku priekšrocību, salīdzinot ar citiem līdzīgiem materiāliem, jo pamatizejviela – dolomīta milti – ir ražošanas blakusprodukts, turklāt zemā apdedzināšanas temperatūrā (800 °C) samazina saistvielas ieguvei nepieciešamo enerģijas patēriņu.

Darba aprobācija

Promocijas darba rezultāti aprobēti 10 pilna teksta rakstos (no tiem divi indeksēti *SCOPUS* vai *Web of Science* datubāzē) un 16 starptautiskās un vietējās zinātniskajās konferencēs, semināros un kongresos. Uz darba pamata iegūts LR patents.

AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. Ir iespējams iegūt zemtemperatūras hidraulisku saistvielu no dolomīta miltiem un māla, ķīmiski, mineralogiski un fizikāli saderīgu ar vēsturisko dolomīta romāncementu.
2. MgO hidratācijas un karbonizācijas produktiem ir būtiska loma uz dolomīta miltu un mālu bāzes sintezētas saistvielas stiprības nodrošināšanā.
3. Hidraulisko komponentu – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ un $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – veidošanos saistvielā, kas sintezēta no māliem un dolomīta miltiem, veicina palielinātu mālu saturu izejvielu maisījumā.
4. Paaugstināta saistvielas hidratācijas aktivitāte iegūstama, pazeminot izejvielu maisījuma apdedzināšanas temperatūru.

DARBA SATURS

Literatūras apskats

Promocijas darba literatūras apskatā ir informācija par hidraulisku saistvielu (tādu, kas cietē ne vien gaisā, bet arī ūdens klātbūtnē, un ir mitruma izturīgas) lomu būvniecībā un restaurācijā. Sniegtas ziņas par romāncementu – nozīmīgu vēsturisku hidraulisko saistvielu, tā ražošanu un īpašībām. Atsevišķi izklāstīta dolomīta romāncementa vēsture Latvijā, kā arī dolomīta saistvielu īpatnības, kas tās atšķir no kaļķakmens saistvielām.

Romāncements ir javu saistviela, ko 19./20. gs. mijā plaši lietoja visā Eiropā. To ieguva no merģeļa – ieža, kas satur 15–40 % mālu un 60–85 % karbonātu (kaļķakmens vai dolomīta). Ieguve bija vienkārša – merģeli apdedzināja relatīvi zemās temperatūrās (800–1200 °C) un smalki samala, iegūstot hidraulisku saistvielu, kam nebija nepieciešama veldzēšana [1].

Atšķirībā no Centrāleiropas, kur tika izmantots kaļķakmens romāncements, Latvijas teritorijā jau no 19. gs. 60. gadiem tika ražots dolomīta romāncements, par izejvielu izmantojot vietējo dolomīta merģeli, ko apdedzināja 800–900 °C temperatūrā. Šāds cements ir lietots daudzu Latvijā nozīmīgu vēsturisku ēku celtniecībai 19./20. gs. mijā [2]. Romāncementa priekšrocības bija ātra saistīšanās (ap 15 min), kas ļāva veidot atlējumus, liela porainība (ap 30 %), kā arī augsta ūdensnoturība un izturība pret apkārtējās vides nelabvēlīgo ietekmi, kas noteica saistvielas piemērotību lietošanai fasādēs [3].

Kopš 20. gs. vidus dolomīta romāncementa ražošana Latvijā ir pārtraukta, tomēr kultūras mantojuma restaurācijas mērķiem nepieciešama saderīga javu saistviela.

Restaurācijas praksē viens no priekšnosacījumiem ir oriģinālam pēc iespējas līdzīga materiāla izmantošana, turklāt jānodrošina saderība ar vēsturisko materiālu tā pašreizējā, novecojušā stāvoklī [4]. Portlandcements, kaut arī plaši lietots celtniecībā, restaurācijas mērķiem nav piemērots tā lielā blīvuma, zemās elastības, augstā sāļu satura un no senajiem akmensmateriāliem atšķirīgā ķīmiskā un mineraloģiskā sastāva dēļ. Savukārt gaisa kaļķu javas, kam piemīt laba saderība ar novecojušiem vēsturiskiem materiāliem, nedrīkst lietot ārējās vides apstākļiem pakļautās vietās, jo tās nav izturīgas pret ūdens iedarbību (tām nepiemīt hidrauliskas īpašības) [5].

Hidrauliskas saistvielas ir tādas, kas var cietēt ne vien gaisā, bet arī ūdenī, un ir mitruma izturīgas. Pie hidrauliskām saistvielām pieder hidrauliskie kaļķi (dabīgi vai mākslīgi), romāncements, portlandcements. Cementa minerālu – dikalcija silikāta ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) un trikalcija alumīnāta ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) – veidošanās, reaģējot aktīvajiem SiO_2 un Al_2O_3 ar brīvo CaO , ir hidraulisko īpašību iegūšanas būtisks priekšnoteikums šajās saistvielās. Jau izsenis būvjavu hidrauliskumu celtnieki centušies panākt, pievienojot apdedzinātiem kaļķiem pucolānu piedevas (sīkdispersus materiālus, kas satur aktīvu silīcija oksīdu SiO_2 vai alumīnija oksīdu Al_2O_3). 1796. gadā Dž. Pārkers patentēja romāncementu – hidraulisku saistvielu, kuras ieguvē nav nepieciešama hidraulisku piedevu pievienošana [1].

Saistvielu hidrauliskumu pieņemts raksturot ar hidrauliskuma moduli:

$$m = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2} \quad (1.)$$

Promocijas darbā sniegts izklāsts par dolomīta saistvielu cietēšanas laikā notiekošajiem fizikāli ķīmiskajiem procesiem, kas tās atšķir no līdzīga tipa kaļķakmens saistvielām. Cietējot dolomīta saistvielām, vispirms notiek MgO hidratācija par Mg(OH)₂. Hidratētā saistviela tālāk absorbē CO₂, kas tiek ķīmiski saistīts karbonātu fāzēs sistēmā MgO-CO₂-H₂O. Mg(OH)₂ karbonizācija vienmēr ir nepilnīga tā zemās šķīdības dēļ [6]. Šajā procesā atkarībā no vides apstākļiem un cietēšanas ilguma veidojas dažādas magnija karbonāta hidrātu formas, piemēram, hidromagnezīts (4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O), neskevohonīts (MgCO₃·3H₂O), hidrotalcīta grupas minerāli u. c. [7, 8, 9].

Tradicionālās dolomīta romāncementa izejvielas (dolomīta merģeļa) ieguve ir apgrūtināta (atradnes izsmeltas un lielākoties atrodas zem ūdens) un ir sarežģīti nodrošināt tās ķīmiskā sastāva nemainību, tāpēc veikta eksperimentāla zemtemperatūras hidrauliskas saistvielas sintēze no vietējām minerālām izejvielām – dolomīta miltiem un māla.

Metodika

Metodiskās daļas sākumā aprakstīta paraugu izgatavošanas metodika. Saistvielas ieguvei no divu tipu māliem un dolomīta miltiem tika veidoti maisījumi, kuru sastāvs norādīts 1. tabulā.

1. tabula

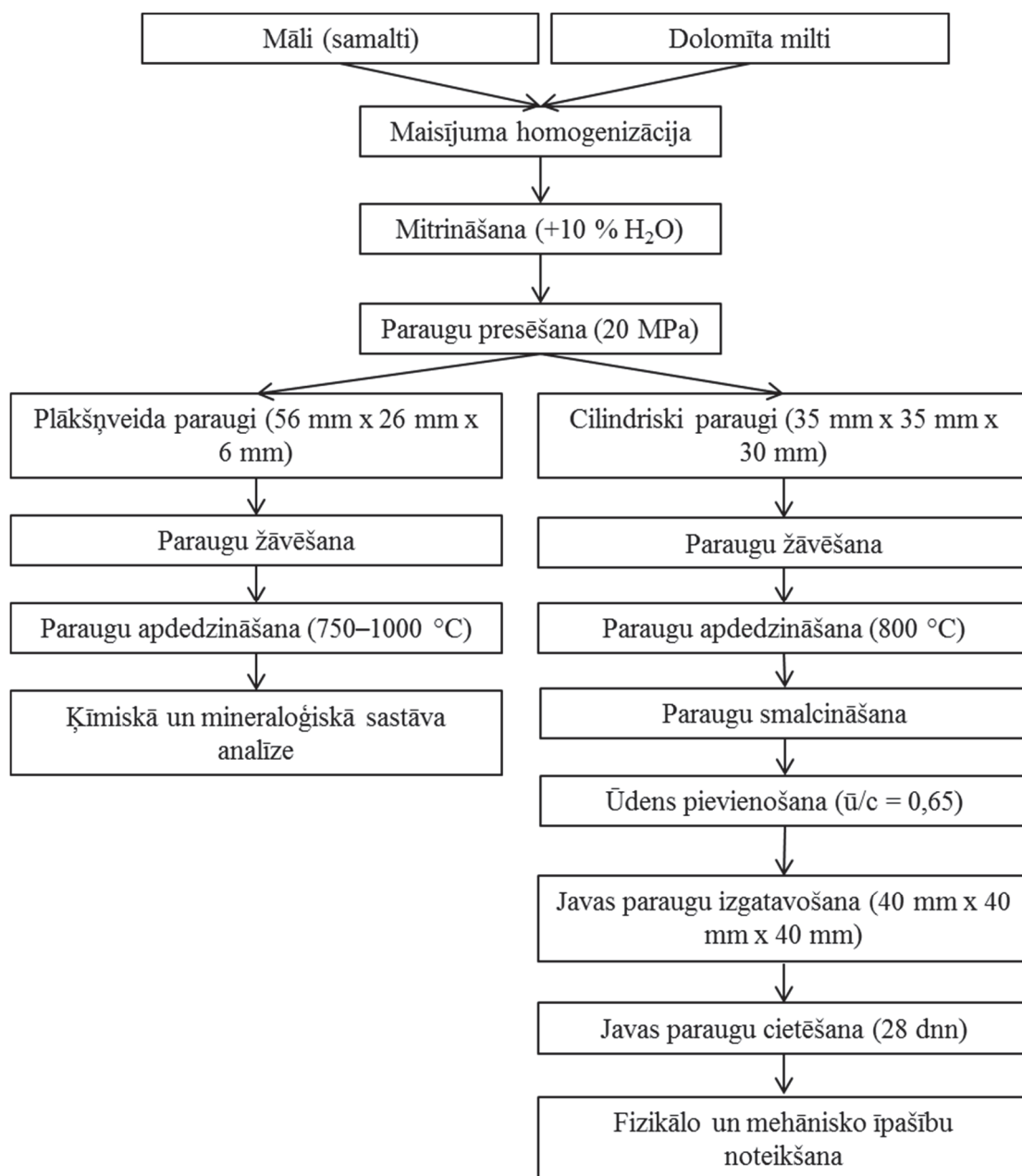
Eksperimentālo maisījumu sastāvi, % (masas)

Sastāva apzīmējums	Kvartāra (karbonātu) māli, Spartaka atradne	Devona (bezkarbonātu) māli, Liepas atradne	Dolomīta milti, SIA <i>Saulkalne-S</i> , Kranciema atradne
U1*	13	–	87
U2	24	–	76
A1	–	13	87
A2	–	24	76
A3*	–	30	70

* Sastāvi, kas tika izslēgti no lielākās daļas turpmāko pētījumu to nepietiekamo īpašību dēļ.

Paraugi tika izgatavoti, sajaucot izejvielas sausā veidā. Paraugu ieguves un apstrādes shēma attēlota 1. attēlā. Pirms samaisīšanas gan māli, gan dolomīta milti jau bija smalki samalti, tos izsijā caur 0,2 mm sietu. Maisījumu homogenizācija tika veikta sausā veidā 500 g lielām porcijām. Tam sekoja pussausā presēšana (20 MPa, 10 % ūdens), žāvēšana un apdedzināšana. Tika izmantoti divu formu paraugi – iegūtās saistvielas ķīmiskā un mineraloģiskā sastāva noteikšanai tika presēti nelieli plāksņveida paraugi (56 mm x 26 mm x 6 mm), bet lielāka daudzuma saistvielas ieguvei javas paraugu izgatavošanas mērķim – cilindriski paraugi (h = 3 cm, d = 3,5 cm). Izgatavotie paraugi tika apdedzināti 750–1000 °C temperatūrā ar 50 °C soli (temperatūras celšanas

ātrums – 7 °/min), izturot katrā maksimālajā temperatūrā divas stundas, atdzesējot krāsnī. Pēc tādas pašas shēmas salīdzināšanas nolūkam tika apdedzināts arī dabīgs gabalveida dolomītmerģelis (Džūkste, Latvija). Pēc apdedzināšanas paraugi tika smalcināti un sijāti līdz daļiņu izmēram mazākam par 0,2 mm (sieta acu izmērs 0,2 mm). No iegūtās saistvielas tika gatavoti kubiski paraugi (4 cm x 4 cm x 4 cm) bez pildvielas, sajaucot saistvielu ar ūdeni (ūdens/saistvielas attiecība 0,65). Saistīšanās palēnināšanai izmantota citronskābe (0,6 % no saistvielas masas). Pēc iepildīšanas paraugi noturēti formās vienu dienu (mitrinot), pēc tam izņemti no formas un mitrumā turēti septiņas dienas (RH ir vienāds ar 90–100 %). Tālāk cietēšana notikusi gaisā (laboratorijas vidē). Šādi paši javas paraugi tika izgatavoti arī no tirgū pieejamā *Prompt* kaļķakmens romāncementa (Francija).



1. attēls. Paraugu ieguves un apstrādes shēma.

Pilna ķīmiskā analīze izejvielām, sintezētajai saistvielai, kā arī vēsturisku saistvielu paraugiem, un aktīvā SiO₂ un R₂O₃ satura noteikšana sintezētajā saistvielā veikta atbilstoši LVS EN 196-2:2013. Aktīvā CaO + MgO daudzums saistvielā noteikts titrējot (LVS EN 459-2:2011).

Fāžu sastāva pētīšanai izmantota rentgenstaru difraktometriskā analīze (*XRD*) (*Rigaku Ultima +*, CuK_α starojums, anodstrāva 20 mA, spriegums 40 kV, skanēšanas ātrums 2 grādi minūtē) un diferenciāli termiskā analīze (*DTA*) (*SETARAM SETSYS Evolution – 1750*, korunda tīģeļi, gaisa atmosfēra, temperatūru intervāls ir 20–1100 °C, temperatūras celšanas ātrums – 10 °C/min.).

Pēc saistvielas iejaukšanas ūdenī iegūtajiem javas paraugiem noteikts saistīšanās ātrums, poru izmēru sadalījums (dzīvsudraba porozimetrs *Pore Master 33 Quantachrome Instruments*), salturība (EN 1237:2001 E), ūdens uzsūce un žūšanas dinamika, kā arī piespiedu ūdens uzsūce (porainības un šķietamā blīvuma mērījumiem). Spiedes stiprības noteikšanai lietota mehāniskā prese, slogojot ar ātrumu 0,5–1,0 MPa/s. Sacietējušu paraugu struktūras izmaiņas un sastāvs cietēšanas laikā pētīti ar skenējošās elektronu mikroskopijas (*SEM*) un enerģijas dispersīvās spektroskopijas (*EDS*) metodes (iekārtas *Hitachi TableTop Microscope TM3000* un *FEI Nova NanoSEM 650*).

Rezultāti un to izvērtējums

Promocijas darba eksperimentālajā daļā pētīta hidrauliskas saistvielas sintēze sistēmā māls-dolomīts, kas saderīgu ķīmisko un fizikālo īpašību dēļ būtu piemērota vēsturiskās saistvielas – dolomīta romāncementa – restaurācijai. Novērtēta mālu satura maisījumā un apdedzināšanas temperatūras ietekme uz iegūtās saistvielas fizikāli ķīmiskajām īpašībām un mineraloģisko sastāvu, noteiktas fizikālās un mehāniskās īpašības. Pētīts iegūtās saistvielas hidratācijas process.

Vēsturisku mūrjavu raksturojums

Lai spriestu par vietējo vēsturisko mūrjavu īpašībām, eksperimentālās daļas pirmā nodaļā tika veikta vairāku vietējo vēsturisko saistvielu (kopā 13 paraugu) ķīmiskā un mineraloģiskā izpēte ar mērķi raksturot oriģinālo materiālu, lai varētu izvērtēt restaurācijas materiālu atbilstību un veidot restaurācijas stratēģiju. Noteikts, ka lielākā daļa analizēto saistvielu ir dolomīta kaļķi vai baltkaļķi ar dažādu hrauliskuma pakāpi. Hidraulisko komponentu daudzumam saistvielā ir būtiska nozīme, nodrošinot mehānisko izturību un ūdensizturību. Tas ir cieši saistīts ar vēsturisko saistvielu novecojuma pakāpi. Proti, tika konstatēts, ka vēsturiskās saistvielas ar augstāku aktīvā SiO₂ un Al₂O₃ saturu ir labākā stāvoklī un mehāniski izturīgākas. Vēsturisko mūrjavu paraugos *XRD* analīze kā galvenās kristāliskās fāzes uzrāda karbonātus, kas veidojušies kaļķu karbonizācijas rezultātā. Dolomītkaļķu javās tika konstatētas arī divas magnija karbonāta kristālhidrātu formas – hidromagnezīts (4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O) un neskvehonīts (MgCO₃·3H₂O). Pētīto vēsturisko dolomīta javu paraugu *DTA* līknes skaidri norāda uz to hidraulisko dabu (divi izteikti endotermiski efekti temperatūru rajonā 100–300 °C).

Sintēzei izmantoto izejvielu raksturojums

Restaurācijas mērķiem paredzētas hidrauliskas saistvielas sintēzei tika izraudzītas vietējās izejvielas – Kvantāra (karbonātu) māli (Spartaka atradne, Latvija), Devona (bezkarbonātu) māli (Liepas atradne, Latvija) un dolomīta milti (SIA *Saulkalne-S*, Kranciema atradne, Latvija).

Izejvielām tika veikta pilna ķīmiskā analīze. Papildus tika analizēts arī vietējais dolomīta merģelis – dabīgā dolomīta romāncementa izejviela. No ķīmiskās analīzes datiem aprēķināts, ka karbonātu saturs ($\text{CaCO}_3 + \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) Spartaka atradnes mālos sasniedz 24 %, bet Liepas atradnes mālos – 6 %. Dolomīta milti no Kranciema atradnes satur 88 % karbonātus (galvenokārt dolomītu) un 12 % piemaisījumus – kvarcu un mālu minerālus. Abos izmantotajos mālu tipos galvenais mālu minerāls ir illīts. Karbonātu saturs pētītajā dolomīta merģelī ir 80 %, pārējos 20 % veido mālu minerāli un kvarcs.

Sintezētās saistvielas raksturojums pēc apdedzināšanas

Sintezētajai saistvielai (sastāviem A1, A2, U2) un kaļķakmens romāncementam *Prompt*, kas ir viena no tuvākajām alternatīvām romāncementa restaurācijas vajadzībām, ir noteikts ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs. Salīdzinot šos datus ar literatūrā [2] sniegtajām ziņām par vēsturiskā dolomīta romāncementa sastāvu, 2. tabulā redzams, ka visi sintezētie sastāvi ir tuvi vēsturiskā, 20. gs. sākumā ražotā dolomīta romāncementa sastāvam un ir stipri hidrauliski (hidrauliskuma modulis ir intervālā 2,39–3,21).

2. tabula

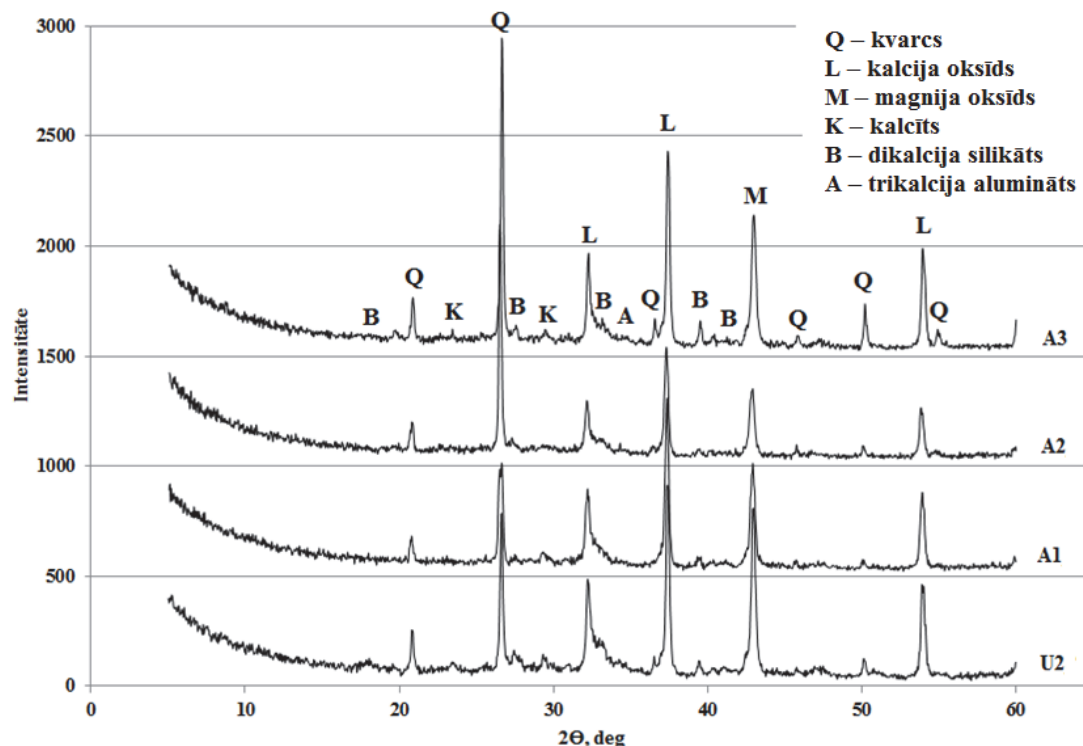
Saistvielas ķīmiskais sastāvs, % (masas)

	Sastāvs U2 (apdedzināts 800 °C)	Sastāvs A2 (apdedzināts 800 °C)	Sastāvs A1 (apdedzināts 800 °C)	Vēsturiskais dolomīta romāncements (Rīga) [2]	<i>Prompt</i> kaļķakmens romāncements (800– 1200 °C) (Francija)	Noteikš. precizitāte ± absol. %
KZ 400 °C	0,46	0,50	0,54	–	1,36	0,30
KZ 1000 °C	12,45	10,58	13,91	10,70	8,70	0,30
NA	29,46	25,28	17,16	–	7,82	0,50
SiO ₂ (šķ.)	8,08	8,08	6,90	14,72	13,88	0,50
CaO	29,75	27,06	30,26	36,74	47,88	0,50
MgO	18,28	17,65	21,66	22,26	1,61	0,50
Al ₂ O ₃	9,61	9,20	8,01	8,56	10,70	0,50
Fe ₂ O ₃	1,68	1,40	1,27	2,70	2,77	0,20
Na ₂ O	0,05	0,07	0,06	–	0,05	0,02
K ₂ O	0,73	0,71	0,71	–	0,88	0,02
SO ₃	–	–	–	–	3,70	0,30
Summa	100,55	100,53	100,48	95,68	99,35	–
CaO/MgO	1,63	1,53	1,40	1,65	29,74	–
SiO ₂ (šķ.) + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	19,37	18,68	16,18	25,98	27,35	
<i>m</i>	2,48	2,39	3,21	2,27	1,81	–

KZ – karsēšanas zudumi; NA – nešķīstošais atlikums (smiltis, nesadalījušās mālvielas); $m = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}$ –

hidrauliskuma modulis.

Galvenās kristāliskās fāzes sintezētajā saistvielā pēc apdedzināšanas ir kvarcs (SiO_2), kalcija oksīds (CaO), magnija oksīds (MgO), dikalcija silikāts ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) un trikalcijs alumināts ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$). Gelenīts ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) veidojies temperatūrās, kas augstākas par $850\text{ }^\circ\text{C}$. Temperatūrās, kas zemākas par $850\text{ }^\circ\text{C}$, konstatēts arī nesadalījis kalcīts (CaCO_3). 2. attēlā salīdzinātas sintezēto sastāvu rentgenogrammas pēc apdedzināšanas $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā.

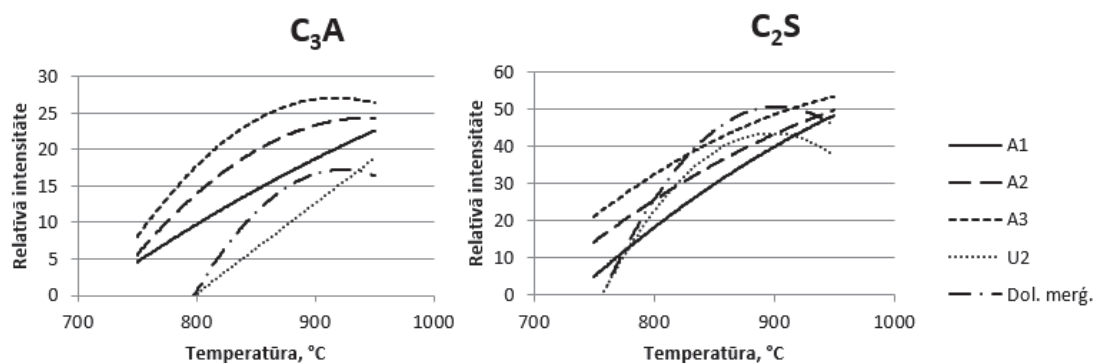


2. attēls. Sintezēto sastāvu rentgenogrammas pēc apdedzināšanas $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā.

Sintezētajā saistvielā, kā arī tādā pašā temperatūrā apdedzinātā dolomīta mergelī, tika noteiktas galveno kristālisko fāžu daudzuma relatīvās izmaiņas atkarībā no apdedzināšanas temperatūras pēc izejvielu maisījuma apdedzināšanas piecās dažādās temperatūrās $750\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ intervālā, mērot katras fāzes raksturīgo *XRD* difrakcijas maksimumu augstumu vienādos apstākļos.

Atbilstoši *XRD* datiem brīvā kalcija oksīda daudzums sasniedz maksimumu $850\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Magnija oksīda kristalizācijas intensitāte pieaug, paaugstinoties temperatūrai, un līdz $950\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai nav vērojams tā intensitātes kritums, kas būtu saistāms ar iesaistīšanos jaunu fāžu veidošanā. Atbilstoši DTA datiem MgO izdalīšanās, sadaloties dolomītam, ir beigusies jau aptuveni $770\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā, līdz ar to var secināt, ka augstākās temperatūrās MgO difrakcijas maksimumu intensitātes pieaugums ir skaidrojams ar kristalizācijas pakāpes palielināšanos.

Cementa minerālu – trikalcijs alumināta (C_3A) un dikalcija silikāta (C_2S) – kristalizācijas intensitāte pieaug, paaugstinoties apdedzināšanas temperatūrai (3. att.). To veidošanās sastāvos A1, A2 un A3 konstatēta jau $750\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā, bet sastāvā U2, līdzīgi kā dolomīta mergelī, tā kristalizācija sākas $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Vairāk C_3A un C_2S veidojas sastāvos, kur pievienots vairāk mālu (sastāvs A3 ar 30 % mālu).



3. attēls. C_3A un C_2S kristālisko fāžu daudzuma izmaiņa atkarībā no apdedzināšanas temperatūras.

Iegūstamais cementa minerālu daudzums vienādā apdedzināšanas temperatūrā ir lielāks sastāvos, kuros pievienots vairāk mālu. Piemēram, sastāvā A1 (13 % mālu) cementa minerālu kristalizācijas intensitāte 850 °C temperatūrā ir tāda pati, kā sastāvam A2 (24 % mālu) 800 °C temperatūrā. Tas nozīmē, ka paaugstināta mālu piedeva ļauj samazināt apdedzināšanas temperatūru, kas sniedz ekonomisku priekšrocību.

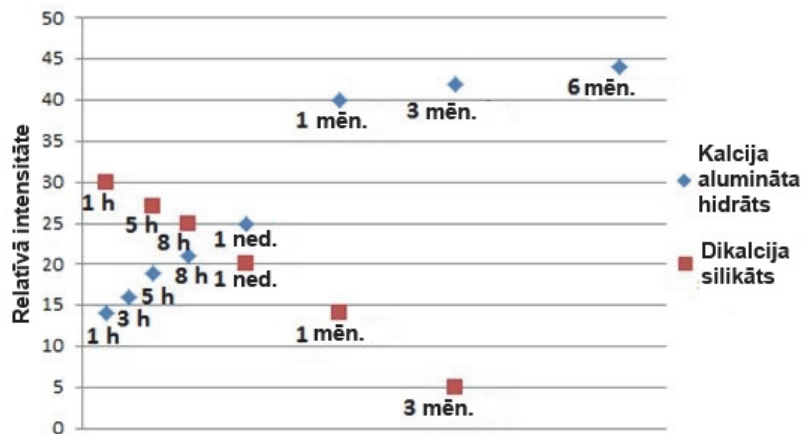
Ar titrēšanas metodi noteikts, ka brīvā (aktīvā) $CaO + MgO$ daudzums 800–850 °C temperatūrā sasniedz maksimumu un sintezētajos sastāvos tas ir 23–31 %.

Darbā noteikti vājā skābē šķīstošie oksīdi (SiO_2 , Al_2O_3 un Fe_2O_3), kas norāda uz jaunu savienojumu – cementa minerālu – veidošanos. Kamēr šie oksīdi saistīti mālu minerālu struktūrā, tie ir skābē nešķīstoši, bet, sadaloties mālu minerāliem, tie pāriet aktīvā, skābē šķīstošā stāvoklī. Gan šķīstošā (aktīvā) SiO_2 , gan Al_2O_3 daudzums visos sastāvos pieaug, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru. Aktīvā Fe_2O_3 daudzums paraugos ir ļoti mazs un nemainās atkarībā no apdedzināšanas temperatūras. Konstatēta sakarība, ka visos sastāvos aptuvenā $SiO_2 : (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ attiecība neatkarīgi no apdedzināšanas temperatūrās ir aptuveni 1 : 1.

Sintezētās saistvielas raksturojums pēc hidratācijas

Fāžu sastāva izmaiņu pētīšanai hidratācijas procesā tika izmantota *XRD* metode. Visos eksperimentālajos sastāvos pēc 28 dienu cietēšanas konstatēti šādi kristāliski hidratācijas produkti: portlandīts ($Ca(OH)_2$), brusīts ($Mg(OH)_2$), kalcija aluminātu hidrāti (galvenokārt $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$), kā arī pārējās (nehidratētās) fāzes – kvarcs (SiO_2), periklāzs (MgO), kalcīts ($CaCO_3$), belīts ($2CaO \cdot SiO_2$) un gelenīts ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$).

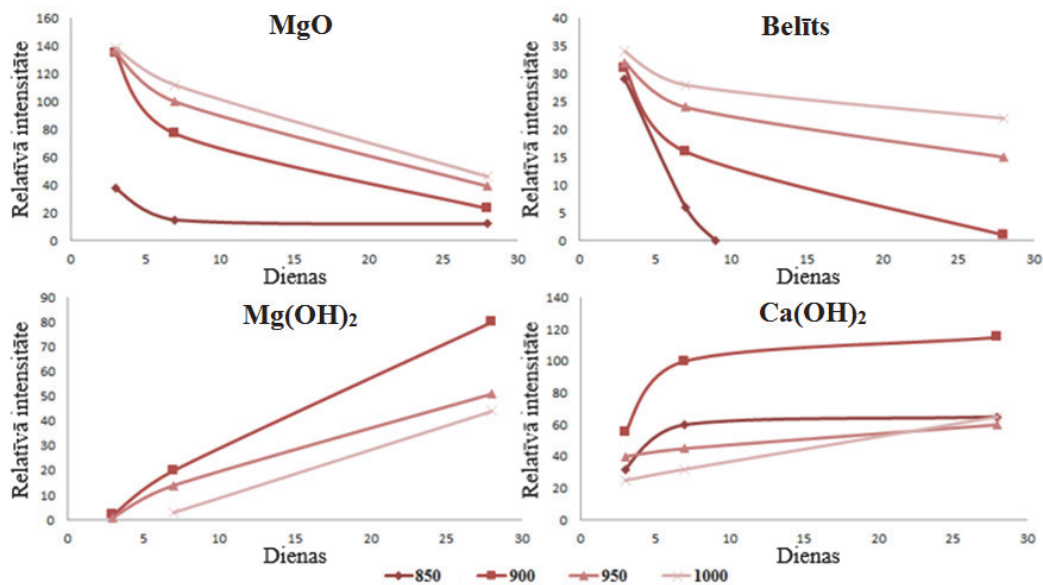
Kalcija silikāta hidrāti (C-S-H) ar *XRD* metodi nav konstatēti to amorfās, gēlveidīgās struktūras dēļ. Uz to veidošanos norāda sākotnējā minerāla – belīta ($2CaO \cdot SiO_2$) – daudzuma samazināšanās (4. att.). Dikalcija silikāta hidratācija ir lēna. $2CaO \cdot SiO_2$ nehidratētā formā sastopams pat vēl pēc trīs mēnešu hidrauliskas cietēšanas. Toties C-A-H veidošanās notiek strauji. Pēc ūdens pievienošanas $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ veidojies jau vienas stundas laikā, un gandrīz pilnīga hidratācija sasniegta jau pēc viena mēneša.



4. attēls. C-A-H veidošanās un $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ daudzuma samazināšanās sintezētajā sastāvā A2 (apdedzināts $800\text{ }^\circ\text{C}$) atkarībā no hidratācijas ilguma (noteikts pēc *XRD*).

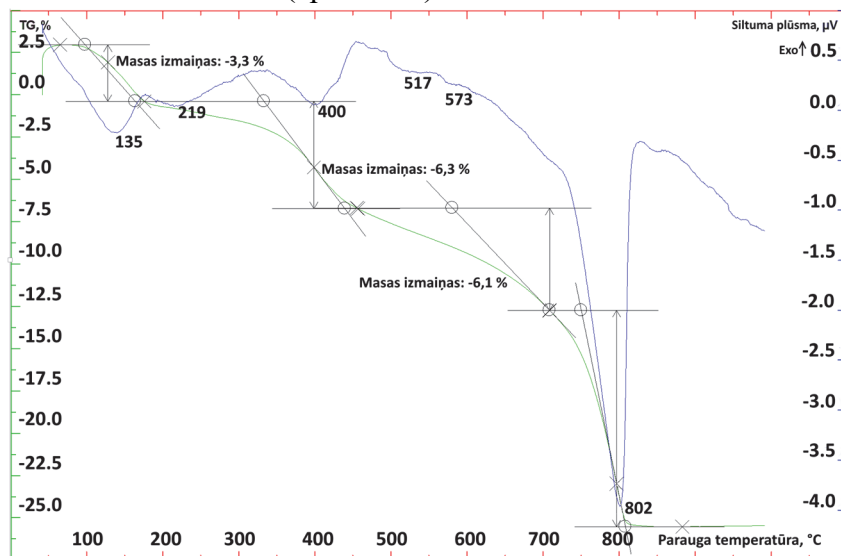
Gadu cietējušu sintezēto saistvielu rentgenogrammās parādījušās jaunas kristāliskās fāzes, kas pēc trīs mēnešu cietēšanas vēl netika konstatētas. Ar *XRD* metodi noskaidrots, ka viena no fāzēm ir artinīts ($\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bet otra veidojusies fāze atbilst hidrotalcīta grupas savienojumam (vispārīgā formula $\text{Mg}_{1-x}(\text{Al}, \text{Fe})_x(\text{OH})_2\cdot[\text{A}^{n-}]_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, kur $[\text{A}^{n-}] = \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{H}_2\text{O}$ [8]) ar formulu $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Kristālisko fāžu relatīvā daudzuma izmaiņām paraugu hidratācijas laikā sekots, pētot dažādās temperatūrās (intervālā $850\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$) apdedzinātu sastāva U2 paraugu hidratāciju ar *XRD* metodi (5. att.). Katras fāzes izmaiņas aplūkotas atsevišķi. Zemākajās temperatūrās ($850\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$) apdedzinātajos paraugos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ daudzums, hidratējoties CaO , nedēļas laikā pieaug straujāk, salīdzinot ar augstākās temperatūrās apdedzinātajiem, kas parāda, ka zemākās temperatūrās veidojas aktīvāks CaO . Hidratācijas rezultātā MgO daudzums samazinās. Šis process ir lēns, un pēc 28 dienām paraugos vēl saglabājies nehidratēts MgO . Salīdzinot ar augstākās temperatūrās apdedzinātiem paraugiem, $850\text{ }^\circ\text{C}$ iegūts MgO ir ļoti aktīvs un īpaši strauji hidratējas pirmajā nedēļā. Tas norāda uz MgO pāreju neaktīvā formā $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Hidratācijas laikā $\text{Mg}(\text{OH})_2$ daudzums pieaug apgriezti proporcionāli MgO daudzumam. $850\text{ }^\circ\text{C}$ apdedzinātajos paraugos MgO saturs strauji krītas, bet RTG analīze neuzrāda $\text{Mg}(\text{OH})_2$ rašanos, tāpēc var secināt, ka veidojas amorfi hidratācijas produkti, piemēram, magnija oksihidrāts ($\text{MgO}\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$) [10], vai, iespējams, notiek strauja veidotā $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tālāka karbonizācija, veidojoties kādiem no Mg karbonātu hidrātiem, kas var nebūt reģistrējami ar *XRD* metodi sīkkristāliskās struktūras dēļ. Temperatūrās, kas augstākas par $900\text{ }^\circ\text{C}$, apdedzinātajos paraugos MgO hidratācija notiek novēloti. $900\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrās apdedzinātajos paraugos MgO sāk hidratēties par $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pēc trīs dienām, bet $1000\text{ }^\circ\text{C}$ – tikai pēc nedēļas. Belīta ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) hidratācija notiek lēni, un arī pēc 28 dienām paraugos, kas iegūti augstās temperatūrās, saglabājies ievērojams daudzums šā minerāla. Zemākās temperatūrās apdedzinātos paraugos belīta hidratācija notiek straujāk.



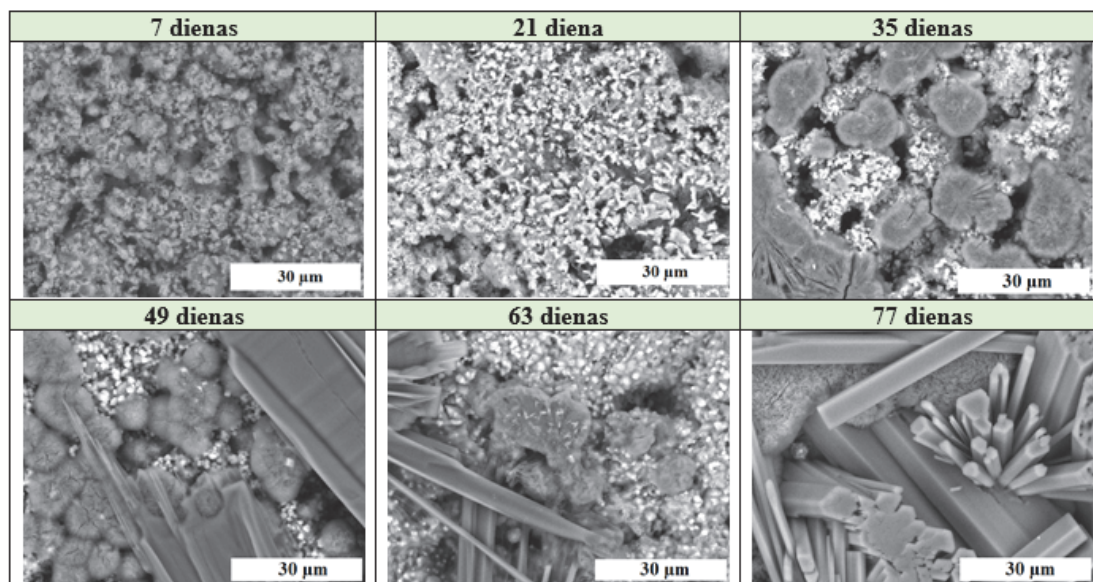
5. attēls. Kristālisko fāžu – MgO, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ un belīta (2CaO·SiO₂) – daudzuma izmaiņas sastāvā U2 hidratācijas laikā.

Termogrāfiskie pētījumi sintezētās saistvielas paraugos pēc divu mēnešu ilgas cietēšanas uzrāda divus plašus endotermiskus termoeftus aptuveni 135 °C un 220 °C temperatūrā (6. att.), kas norāda attiecīgi uz kalcija silikātu hidratu (C-S-H) un kalcija alumīnātu hidratu (C-A-H) sadalīšanos [8, 11]. Šajā temperatūru intervālā (120–400 °C) iespējama arī termoeftu parādīšanās, kas saistīti ar Mg saturošu hidratācijas produktu dehidratāciju un nesadalījušos mālu minerālu sadalīšanos [12, 13]. Līdz ar to jāsecina, ka sarežģītai sistēmai, kāda tā ir sintezētās saistvielas gadījumā, iespējama termoeftu pārklāšanās. Pārējie termoefti, kas novēroti visiem sastāviem, ir Mg(OH)₂ sadalīšanās (400–410 °C), Ca(OH)₂ sadalīšanās (ap 510 °C), kvarca pāreja (573 °C) un CaCO₃ sadalīšanās (ap 800 °C).



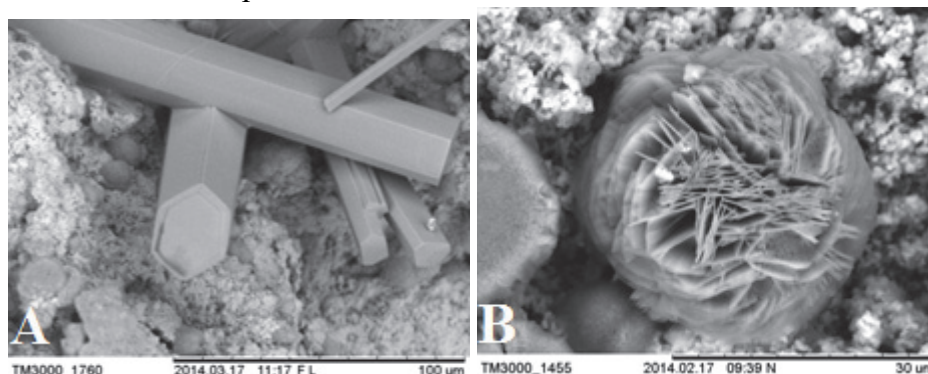
6. attēls. Sastāva U2 termogramma pēc divu mēnešu hidratācijas.

Sintezētās saistvielas paraugu struktūras izmaiņu pētīšanai cietēšanas procesa laikā izmantota skenējošā elektronu mikroskopija (SEM). Mērījumiem izmantoti sastāvu A1 un U2 javas paraugi, kas izgatavoti, apdedzinot izejvielu maisījumu 800 °C temperatūrā, sasmalcinot un pievienojot ūdeni. Pildviela vai saistīšanās palēninātāji netika pievienoti. SEM analīze veikta ik pēc septiņām dienām trīs mēnešu garumā, un iegūto rezultātu saīsināts apkopojums redzams 7. attēlā.



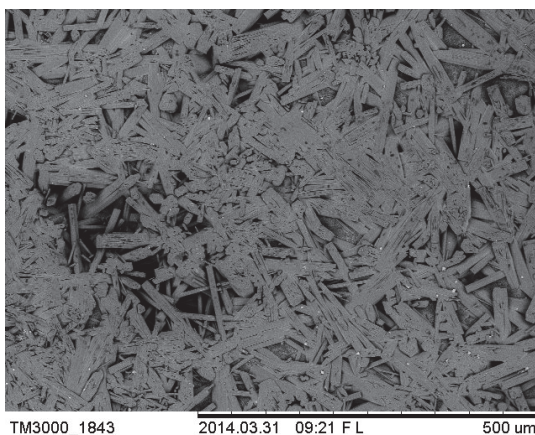
7. attēls. Sintezētās saistvielas (sastāvs A1) cietēšanas process – SEM datu apkopojums (palielinājums 2000 reizes).

Pirmā mēneša laikā uz paraugu virsmas vērojami smalki kristāli, kas aug un aglomerējas. Sasniedzot piecu nedēļu cietēšanas laiku, uz sastāva A1 parauga virsmas sāk veidoties lieli, heksagonāli, prizmas tipa kristāli (8. att. A), kā arī porās veidojas rozetes tipa kristāliskas struktūras (iespējams, hidromagnezīts) (8. att. B). Sastāvā U2 pēc piecu nedēļu cietēšanas joprojām ir smalkgraudaina struktūra. C-S-H veidošanās novērota, tikai sākot no aptuveni viena mēneša.



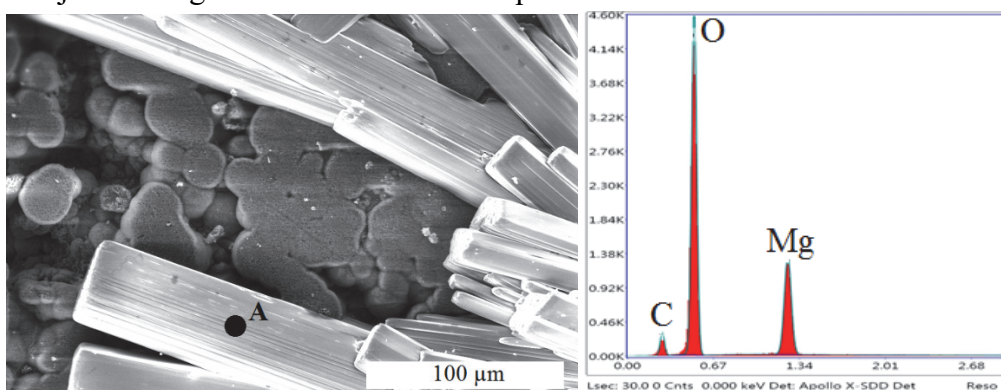
8. attēls. A: Prizmas tipa heksagonāli kristāli (palielinājums 1000 reizes);
B: Rozetes tipa struktūra (palielinājums 3000 reizes).

SEM attēlos novērojama izteikta kristālu saaugšana. Pēc 12 nedēļām sastāva A1 virsma jau gandrīz pilnībā segta prizmatisku kristālu tīklā (9. att.). Šādu saaugušu kristālītu struktūru var uzskatīt par pamatojumu Mg saturošu saistvielu izcilajai ilgmūžībai un paaugstinātai stiprībai, salīdzinot ar kalcija saistvielām. Monolītās struktūras dēļ prizmatiskie kristāli “saauž” materiālu, paaugstinot materiāla sasaisti un palielinot stiprību.



9. attēls. Sastāva A1 SEM attēls pēc 11 nedēļu cietēšanas (palielinājums 200 reizes).

Lai noteiktu fāžu sastāvu, SEM/EDS analīze veikta abiem sastāviem (A1 un U2) pēc sešu nedēļu un pēc 14 nedēļu ilgas cietēšanas. EDS analīze dažādās parauga virsmas vietās galvenokārt identificē fāzes ar augstu Mg (arī Ca) saturu. Si saturs nav augsts, un Al ir konstatēts tikai vietām. Līdz ar to var secināt, ka virsmu karbonizācijas rezultātā pārklājuši galvenokārt CaO un MgO hidratācijas un karbonizācijas produkti, kas cieši saauguši, veidojot mainīga, grūti nosakāma sastāva fāzes, bet Si un Al savienojumi ieslēgti zem parauga virskārtas. Visos mērījumos kā galvenie elementi dominē O un Mg. Sākotnēji, pēc sešu nedēļu cietēšanas, veidojušies prizmatiskie kristāli satur vienīgi Mg un O, savukārt pēc 14 nedēļu ilgas cietēšanas prizmatisko kristālu sastāvs raksturojams ar Mg : C : O masu attiecību aptuveni 2 : 1 : 6.



10. attēls. SEM/EDS analīze sastāvam A1 pēc 14 nedēļu cietēšanas (palielinājums 1200 reizes) un punkta A EDS spektrs.

Spriežot pēc prizmatisko kristālu heksagonālās uzbūves, kā arī elementārā sastāva (aptuvenā galveno komponentu masas attiecība $Mg : C : O = 2 : 1 : 6$), šie kristāli varētu būt brusīta karbonizācijas produkts – hidrotalcīts ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$).

Porainība, poru izmēru sadalījums un poru struktūra ir vienas no galvenajām īpašībām, kas ietekmē javas ūdens un tvaiku caurlaidību, tāpēc tas ir ļoti būtisks kritērijs restaurācijā saderības novērtēšanā. Ir svarīgi, lai restaurācijas materiālam ir līdzīga porainība kā oriģinālam. Saderīga porainība un to izmēru sadalījums nodrošina netraucētu mitruma plūsmu caur materiālu (vēsturisko un restaurācijas), samazinot risku, ka var veidoties bojājumu zona ūdens vai sāļu kristalizācijas dēļ materiālu saskares vietā [4].

Lai restaurācijas java tiktu uzskatīta par saderīgu ar oriģinālu, tai jāatbilst šādiem priekšnosacījumiem [14]:

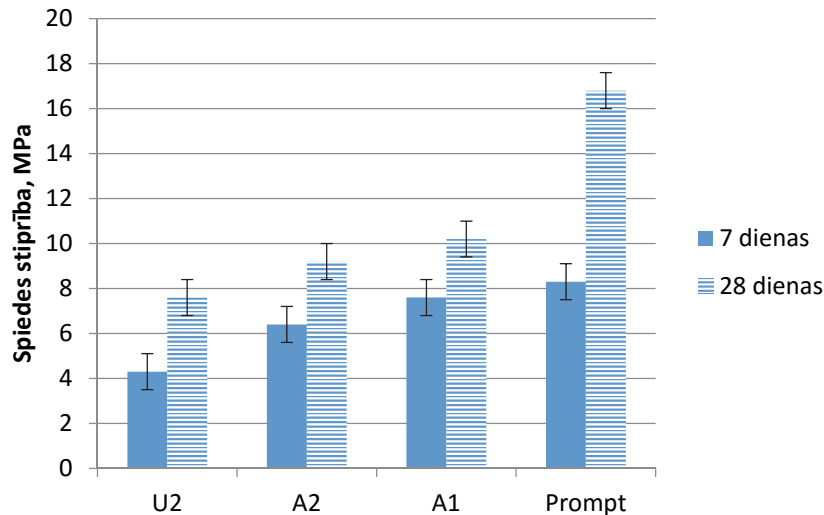
- 1) porainība vienāda ar oriģinālu vai lielāka;
- 2) stiprība vienāda ar oriģinālu vai mazāka;
- 3) mazāks blīvums un labāka mitruma un tvaiku caurlaidība, nekā oriģinālam;
- 4) pietiekama ilgmūžība.

Pētījumā *ROCEM* apkopoto vēsturisko Centrāleiropas kaļķakmens romāncementa javu paraugu dominējošais poru diametrs ir 0,04–3,1 μm [4]. Dzīvsudraba porozimetrijas dati liecina, ka pēc četrus mēnešu ilgās cietēšanas sintezētās saistvielas javas paraugos poru izmēru sadalījums ir plašs un tuvs vēsturiskajām romāncementa javām (vidēji 0,01–5 μm). Tas dod pamatu uzskatīt, ka iegūtā saistviela nodrošinātu netraucētu ūdens migrāciju mūrī. Identiskos apstākļos izgatavota *Prompt* cementa poras atrodas šaurā intervālā – 0,03–0,1 μm , tajā trūkst lielu poru, kurām var būt būtiska nozīme ūdens migrācijā. Salturības mērījumos iegūtie dati rāda, ka sintezēto sastāvu salturība pārsniedz 10 ciklu.

Noteikts, ka iegūtajai saistvielai ir augsta ūdens uzsūce (28–32 % (masas)). Sintezēto paraugu ūdens uzsūces dinamika ir strauja, tie pilnīgi piesātināti jau pēc vienas stundas. Turpretī Francijas kaļķakmens romāncementa *Prompt* ūdens uzsūce ir zemāka – tikai 23 %, tas ūdeni uzsūc ievērojami lēnāk un pilnīgu piesātinātību sasniedz tikai pēc vienas diennakts.

Vēsturisko romāncementa javu porainība ir augsta – 30–40 % (pēc tilpuma) [1,8], tāpēc restaurācijas saistvielai jābūt vismaz ar tikpat augstu porainību. Iegūtās saistvielas sastāvi uzrāda augstu vaļējo porainību (bez pildvielas – 40–43 %, ar pildvielu (1 : 2,5) – 35 %). Salīdzinoši *Prompt* romāncementa porainība ir zemāka (bez pildvielas – 34 %, ar pildvielu (1 : 2,5) – 29 %).

Sintezētās saistvielas paraugu spiedes stiprība pēc septiņu dienu cietēšanas ir 4–8 MPa, bet pēc 28 dienām – 8–10 MPa (11. att.) Tā ir līdzvērtīga literatūrā dotajai vēsturiskā Slokas romāncementa spiedes stiprības vērtībai (attiecīgi, 4–7 MPa un 10–12 MPa) [2]. Augstāka spiedes stiprība konstatēta paraugiem, kuros izmantoti devona māli (A1 un A2). No sintezētajiem sastāviem mēneša laikā visaugstāko stiprību uzrāda sastāvs ar vismazāko mālu saturu (sastāvs A1, kurā ir 13 % mālu).



11. attēls. Saistvielas paraugu spiedes stiprība pēc septiņu un 28 dienu cietēšanas.

Materiāla cietēšana notiek divu atšķirīgu mehānismu rezultātā (karbonizācija gaisā un hidratācija ar ūdeni), tāpēc ļoti būtiski ir cietēšanas apstākļi. Jānodrošina, lai sākotnējā cietēšana notiktu mitrumā, bet tālāk jābūt gaisa piekļuvei (paraugi nav jāievieto ūdenī), lai notiktu karbonizācija.

Sintezēto saistvielu raksturojošo fizikālo un mehānisko īpašību apkopojums sniegts 3. tabulā. Iegūtā saistviela ir piemērota lietojumam dolomīta romāncementa objektu restaurācijā, pamatojoties uz tās īpašībām, kas ir tuvas vēsturisko romāncementa mūrjavu raksturlielumiem. Tai piemīt augsta porainība (40–43 %), un ūdens uzsūce (28–32 %), zems blīvums (1,32–1,38 g/cm³), augsta spiedes stiprība (8–10 MPa pēc 28 dienām), laba noturība pret ārējās vides apstākļu ietekmi (salturība – vairāk nekā 10 ciklu), ātra saistīšanās (saistīšanās sākums 3–30 min), augsts hidrauliskums (hidrauliskuma modulis (vienādojums (1)) ir intervālā 2,39–3,21), kā arī romāncementam raksturīgais gaiši brūnais tonis.

3. tabula

Sintezēto saistvielu fizikālo un mehānisko īpašību apkopojums

	A1_800	A2_800	U2_800	<i>Prompt</i> kaļķakmens romāncements, Francija	Vēsturiskais dolomīta romāncements [2]
Izejvielas	13 % bezkarbonātu mālu; 87 % dolomītmiltu	24 % bezkarbonātu mālu; 76 % dolomītmiltu	24 % karbonātu mālu; 76 % dolomītmiltu	Kaļķakmens merģelis	Dolomīta merģelis
Apdedzināšanas temperatūra, °C	800	800	800	800–1200	800
Saistīšanās sākums, min	3	30	15	7	45–70
Saistīšanās beigas, min	16	>180	180	12	150–240
Spiedes stiprība pēc 7 d., MPa	8	6	4	8	4–7
Spiedes stiprība pēc 28 d., MPa	10	9	8	17	10–12
Ūdens uzsūce, %	28	32	32	23	–
Porainība, %	40	43	43	34	–
Šķietamais blīvums, g/cm ³	1,38	1,33	1,32	1,49	–
Poru izmēri, μm	0,01–1,00	0,01–5,00	0,01–7,00	0,03–0,10	–
Krāsa	Gaiši dzeltenbrūna	Sārta	Gaiši sarkanbrūna	Dzeltenbrūna	–

SECINĀJUMI

1. Iegūta un izpētīta hidrauliska zemtemperatūras javu saistviela, kas pēc īpašībām atbilst vēsturiskajam dolomīta romāncementam. Saistvielas galvenais paredzamais lietojums – vēsturisku objektu restaurācijas joma.
2. Noskaidroti optimālie izejvielu maisījumi saistvielas ieguvei:
 - A1: 87 % dolomīta miltu + 13 % devona mālu (Liepas atradne);
 - A2: 76 % dolomīta miltu + 24 % devona mālu (Liepas atradne);
 - U2: 76 % dolomīta miltu + 24 % kvartāra mālu (Spartaka atradne).
3. Izejvielu maisījumu apdedzināšanas temperatūra 750–1000 °C, optimālā temperatūra 800–850 °C.
4. Palielināta mālu piedeva ļauj samazināt apdedzināšanas temperatūru, jo, piemēram, sastāvā ar 24 % mālu piedevu 800 °C temperatūrā iegūstams līdzvērtīgs hidrauliski aktīvu minerālu daudzums kā sastāvā ar 13 % mālu piedevu, to apdedzinot 850 °C temperatūrā.
5. Veikta izejvielu, sintezētās saistvielas un vēsturisko mūrjavu pilna ķīmiskā analīze. Fāžu sastāvs sintezētajai saistvielai, kā arī pēc hidratācijas un cietēšanas noteikts, izmantojot DTA un XRD metodes, saistvielas mikrostruktūras izmaiņas cietēšanas procesā izsekotas, balstoties uz SEM un EDS analīžu datiem.
6. No dolomīta miltu un mālu maisījuma iegūtās saistvielas ir ar augstu mehānisko stiprību (8–10 MPa pēc 28 dienām), kas tiek sasniegta tās specifiskās struktūras dēļ. Tā ir veidota no kaļķu tipa struktūras ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3) un no amorfiem un kristāliskiem hidratācijas produktiem: kalcija silikātu hidratī, kalcija aluminātu hidratī, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ karbonizācijas produkti, kas cieši saauguši ar karbonātu struktūru. Prizmatiskie Mg karbonātu hidratu kristāli “saauž” materiālu, paaugstinot sasaisti un palielinot materiāla stiprību.
7. Materiāla stiprību nosaka divu procesu kopsumma – hidraulisko komponentu hidratācija un $\text{Mg}(\text{OH})_2$ un $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karbonizācija.
8. Saistvielas hidrauliskās īpašības un cietēšanu nodrošina hidrauliski aktīvie minerāli – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) un $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), kas veidojas jau 800–850 °C, bet devona mālu gadījumā pat 750 °C. Būtiski, ka šajās temperatūrās nenotiek gelenīta un citu hidrauliski neaktīvu fāžu veidošanās. Liela nozīme cietēšanas procesā, atšķirībā no līdzīgām saistvielām uz kaļķakmens bāzes, ir MgO hidratācijai un tālākai karbonizācijai.
9. Sacietējušas javas paraugiem noteiktas fizikāli mehāniskās īpašības – poru izmēru sadalījums (0,01–5 μm), sala izturība (>10 cikli), ūdens uzsūce (28–32 %), vaļējā porainība (40–43 %), spiedes stiprība (8–10 MPa pēc 28 dienām).
10. Izstrādātā romāncementa tipa saistviela ir piemērotāka restaurācijas vajadzībām, salīdzinot ar tirgū pieejamo kaļķakmens romāncementu *Prompt*, ko ražo Francijā, jo veido poraināku, mazāk blīvu, labāk elpojošu javu vēsturisko mūru restaurācijai.
11. Sintezētā saistviela raksturojama kā ātri cietējoša. 800 °C temperatūrā iegūto saistvielu saistīšanās sākums visiem sastāviem ir <30 min.

12. Iegūto saistvielu raksturo augsta vaļējā porainība (40–43 %), kas atbilst vēsturisko romāncementa paraugu porainībai (30–40 %), tādējādi nodrošinot brīvu ūdens un mitruma migrāciju starp materiāliem, kas ir viens no būtiskākajiem materiālu saderības faktoriem restaurācijā.
13. Iegūtie rezultāti par Mg saturošu kristālisko fāžu un hidraulisko komponentu veidošanos ilglaicīgā cietēšanas procesā var izskaidrot daudzu vēsturisko objektu mūrjavu saglabātību vai sairšanu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. R. Kozłowski, D. Hughes, J. Weber. Roman Cements: Key Materials of the Built Heritage of the 19th Century. In.: *Materials, Technologies and Practice in Historic Heritage Structures*, Berlin, **2010**, p. 259–277.
2. Ю. Эйдук, И. Гросвалд. Развитие производства доломитового романцемента в России и на территории Латвийской ССР. *Latvijas valsts P.Stučkas universitātes zinātniskie raksti*, XXII sēj., Ķīmijas fakultāte, VI, **1958**, 283.–295. lpp.
3. J. Weber, N. Gadermayr, R. Kozłowski, D. Mucha, D. Hughes, D. Jaglin, W. Schwarz. Microstructure and mineral composition of Roman cements produced at defined calcination conditions. *Mater. Char.* **2007**, 58, 1217–1228.
4. A. Klisińska-Kopacz, R. Tišlová, G. Adamski, R. Kozłowski. Pore structure of historic and repair Roman cement mortars to establish their compatibility. *J. Cult. Herit.* **2010**, 15 (4), 404–410.
5. M. Arandigoyen, J. I. Alvarez. Pore structure and mechanical properties of cement–lime mortars. *Cement. Concr. Res.* **2007**, 37 (5), 767–775.
6. C. Unluer, A. Al-Tabbaa. The role of brucite, ground granulated blastfurnace slag, and magnesium silicates in the carbonation and performance of MgO cements. *Constr. Build. Mater.* **2015**, 94, 629–643.
7. J. Lanas, J. I. Alvarez. Dolomitic limes: evolution of the slaking process under different conditions, *Thermochim. Acta*, **2004**, 423 (1–2), 1–12.
8. R. Tišlová (2008) *Hydration of natural cements*. PhD Thesis, University of Pardubice, Czech Republic
9. R. M. Dheilly, A. Bouguerra, B. Beaudoin, J. Tudo, M. Queneudec. Hydromagnesite development in magnesian lime mortars, *Mater. Sci. Eng.* **1999**, A 268, 127–131.
10. U. Sedmalis, S. Lagzdiņa, L. Bīdermanis, J. Liepiņš. Building ceramics with hydraulic activity. *Tile & Brick Int.* **2001**, 17 (2), 108–113.
11. A. Sepulcre-Aguilar, F. Hernandez-Olivares. Assessment of phase formation in lime-based mortars with added metakaolin, Portland cement and sepiolite, for grouting of historic masonry. *Cement. Concr. Res.*, **2010**, 40 (1), 66–76.
12. P. Maravelaki-Kalaitzaki, A. Bakolas, I. Karatasios, V. Kilikoglou. Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete. *Cem. Concr. Res.* **2005**, 35 (8), 1577–1586.
13. M. Földvári. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, Geological Institute of Hungary, Budapest, 2011
14. J. J. Hughes, J. Valek. *Mortars in historic buildings: A review of the conservation, technical and scientific literature*, Historic Scotland, Edinburgh, 2003, 80 p.

AUTORES PUBLIKĀCIJAS UN DALĪBA KONFERENCĒS

Pilna teksta publikācijas žurnālos un rakstu krājumos

1. **I. Kirilovica**, L. Gulbe, I. Vitina, S. Igaune-Blumberga. Chemical Characterization of Lime-Based Binders in Historic Buildings of Latvia. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2015**, Vol. 96, Iss.1, Art.No. 012074. ISSN 1757-8981, e-ISSN 1757-899X. Pieejams: doi:10.1088/1757-899X/96/1/012074 (*SCOPUS* un *Web of Science* datubāzes)
2. **I. Kirilovica**, L. Krage, I. Vitina, S. Igaune-Blumberga. Chemical and Physical Processes in the Synthesis of Romancement from Clay and Dolomite. *Key Engineering Materials*, Vol. 604, **2014**, pp. 102–105. Pieejams: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.604.102 (*SCOPUS* un *Web of Science* datubāzes)
3. **I. Kirilovica**, I. Vitina, L. Krage, S. Igaune-Blumberga. Roman cement type binder for restoration purposes. *Conference Proceedings of 10th Baltic States Restorers' Triennial Meeting "Seeking Balance: Preservation, Use, Conservation"*, **2014**, pp. 176–189, ISBN 978-9934-14-108-9
4. **I. Barbane**, I. Vitina, L. Lindina, L. Krage. Investigation of physical and chemical properties of low-temperature hydraulic binder from Latvia's raw materials. *Journal of Sustainable Architecture and Civil Engineering*, **2013**, vol. 1, no. 2, pp. 35–39. eISSN 2335-2000, ISSN 2029-9990 (*IndexCopernicus International* datubāze)
5. **I. Barbane**, I. Vitina, L. Lindina. Study of the chemical and mineralogical composition of romancement synthesized from Latvia's clay and dolomite. *Строительные Материалы*, **2013**, no. 1, pp. 40-43. ISSN 0585-430X.
6. B. Kirulis, J. Kreilis, L. Krage, **I. Barbane**, I. Sidraba. Mechanical properties of low temperature hydraulic binders. *Proceedings of 4th International Scientific Conference "Civil Engineering'13"*, 1, **2013**, pp. 207–211. ISSN 2255-7776, eISSN 2255-8861
7. **I. Barbane**, I. Vitina, L. Krage. Low-temperature Hydraulic Binders for Restoration Needs. *Scientific Journal of Riga Technical University, Material Science and Applied Chemistry*, 28, **2013**, pp. 5–9. eISSN 2255-8713, ISSN 1407-7353
8. **I. Barbane**, I. Vitina, L. Lindina. Synthesis of romancement from Latvia's clay and dolomite. *Proceedings of International Conference on Building Materials "18. ibausil"*, vol. 1, **2012**, pp. 749-755. ISBN 978-3-00-034075-8
9. L. Krāģe, **I. Barbane**, I. Rozenštrauha, I. Sidraba. Latvijas karbonātiežu izmantošanas iespējas kaļķu saistvielu ražošanai. *RTU zinātniskie raksti. 1. sēr., Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*. 26. sēj., **2012**, 82.–87. lpp. eISSN 2255-8713, ISSN 1407-7329
10. **I. Barbane**, G. Sedmale, L. Dzene. Dolomīta-mālu maisījumu izpēte romāncementa izstrādei. *RTU zinātniskie raksti. 1. sēr., Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 24. sēj., **2011**, 35–38. lpp. ISSN 1407-7353

Patents

1. **I. Barbane**, L. Krāģe, I. Sidraba, S. Igaune-Blumberga (2013) *Šihtā dolomīta romāncementa ieguvei*, LR patents Nr. 14661 B.Int. CI C04B7/34

Konferenču tēzes

1. **I. Kirilovica**, I. Vitina, S. Igaune-Blumberga, I. Timma. Research of mortars of historic buildings in Latvia. *Abstracts of the Riga Technical University 55th International Scientific Conference, Section: Material Science and Applied Chemistry*, RTU Press, 2014, pp. 43.
2. **I. Barbane**, L. Krage, I. Vitina. Chemical and Physical Processes in the Synthesis of Romancement from Clay and Dolomite. *Book of Abstracts of BALTMATTRIB 2013, 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology*, Latvia, Riga, November 14–15, 2013, pp. 75. ISBN 978-9984-49-987-1
3. **I. Barbane**, L. Dzene, L. Krāģe. Kalciju saturošu minerālu veidošanās zemtemperatūras hidrauliskajās saistvielās. *LU 71. konference, "Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides zinātne. Referātu tēzes."*, Latvija, Rīga, 2013, 276.–278. lpp. ISBN 978-9984-45-650-8
4. **I. Barbane**, I. Vitina, L. Krage. Low-Temperature Hydraulic Binders for Restoration Needs. *Abstracts of the Riga Technical University 53rd International Scientific Conference*, Latvia, Riga, October 11–12, 2012, pp. 27. ISBN 978-9934-10-357-5
5. **I. Barbane**, I. Vitina, L. Lindina, L. Krage. Investigation of physical and chemical properties of low-temperature hydraulic binder from Latvia's raw materials. *Proceedings of 3rd International Conference "Advanced construction"*, Lithuania, Kaunas, October 18–19, 2012, pp. 88. ISSN 2029-1213 (*Web of Science* datu bāze)
6. **I. Barbane**, G. Sedmale, L. Lindiņa, I. Lūse. Pētījumi par fāžu veidošanos sistēmā kvartāra māls – dolomīts. *LU 69. konference, "Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides zinātne. Referātu tēzes."*, Latvija, Rīga, 2011, 273.-274. lpp. ISBN 978-9984-45-451-9
7. **I. Barbane**, I. Vītiņa Romāncementa sintēze sistēmā māls-dolomīts. 52. *RTU Studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli II*, Latvija, Rīga, RTU izdevniecība, 2011, 196. lpp.
8. **I. Barbane**, I. Vītiņa, Romāncements vēsturisko ēku celtniecībā un restaurācijā. 51. *RTU Studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli III*, Latvija, Rīga, RTU izdevniecība, 2010, 163. lpp.

Dalība starptautiskās zinātniskās konferencēs

1. **Kirilovica, I.**, Gulbe, L., Vitina, I., Igaune-Blumberga, S. Chemical Characterization of Lime-Based Binders in Historic Buildings of Latvia. *2nd International Conference "Innovative Materials, Structures and Technologies" (IMST 2015)*, September 30 – October 2, 2015, Riga, Latvia (**mutisks** referāts)

2. **Kirilovica, I.**, Gulbe, L., Vitina, I., Igaune-Blumberga, S. The investigation of lime – based binders for restoration purposes in Latvia. *12th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*, August 10–12, **2015**, Istanbul, Turkey (**stenda** referāts)
3. **Kirilovica, I.**, Vitina, I., Igaune-Blumberga, S., Timma I. Research of mortars of historic buildings in Latvia, *Riga Technical University 55th International Scientific Conference*, October 14–17, **2014**, Riga, Latvia (**stenda** referāts)
4. **Kirilovica, I.**, Vitina I., Krage L., Igaune-Blumberga S. Roman cement type binder for restoration purposes. *10th Baltic States Restorers' Triennial Meeting "Seeking Balance: Preservation, Use, Conservation"*, May 27–30, **2014**, Riga, Latvia (**mutisks** referāts)
5. **Kirilovica, I.**, Krage L., Vitina I., Igaune-Blumberga S. Chemical and Physical Processes in the Synthesis of Romancement from Clay and Dolomite. *The 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology – BALTMATTRIB 2013*, November 14–15, **2013**, Riga, Latvia (**stenda** referāts)
6. Kirulis, B., Kreilis, J., Krage, L., **Barbane, I.**, Sidraba, I. Mechanical properties of low temperature hydraulic binders. *4th International Scientific Conference "Civil Engineering '13"*, May 16–17, **2013**, Jelgava, Latvia (**stenda** referāts)
7. **Barbane, I.**, Vitina, I., Lindina, L., Krage, L. Investigation of physical and chemical properties of low-temperature hydraulic binder from Latvia's raw materials. *3rd International Conference "Advanced construction"*, Building Materials Section, October 18–19, **2012**, Kaunas, Lithuania (**mutisks** referāts)
8. **Barbane, I.**, Vitina, I., Krage, L. Low-Temperature Hydraulic Binders for Restoration Needs. *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference*, Material Science Section, October 10–12, **2012**, Riga, Latvia (**mutisks** referāts)
9. **Barbane, I.**, Vitina, I., Lindina, L. Synthesis of romancement from Latvia's clay and dolomite. *International Conference on Building Materials "18. ibausil"*, Inorganic Binders Section, September 12–15, **2012**, Weimar, Germany (**stenda** referāts)