

Zastosowanie ultramaryny w tworzywach cementowych

Cementitious Applications of Ultramarine

1. Wprowadzenie

Lapis Lazuli jest szeroko cenionym pigmentem ze względu na jego wytrzymałość i trwałość w zastosowaniach artystycznych. Podstawowym składnikiem naturalnym Lapis Lazuli jest ultramaryna. Nazwa ultramaryna pochodzi z łacińskiego „ultramarinus” co znaczy „za morzem” gdyż był on stale eksportowany z Azji do innych krajów, na przykład do Holandii lub Wenecji w Europie. Ultramaryna, która występuje rzadko w złożach geologicznych, była całe wieki cennym pigmentem stosowanym w wyrobach artystycznych. Stosowanie przez malarzy sięga daleko aż do VI wieku przed Chrystusem i z tego okresu pochodzą malowidła odkryte w historycznych świątyniach w Afganistanie. Ultramaryna, a szczególnie ultramaryna niebieska, znalazła współcześnie interesujące zastosowania w spoiwach dekoracyjnych, do których dodawana w niewielkich ilościach nadaje im charakterystyczny niebieski kolor.

Niebieski cement portlandzki był tradycyjnie wytwarzany przez zmieszanie organicznych barwników (na przykład ftalocyanina niebieska) z białym cementem portlandzkim, lub otrzymywanymi z niego materiałami (1). Ten barwny cement wykazuje małe opóźnienie wiązania i twardnienia, co nie utrudnia jego stosowania. Jednak powszechnie stosowane niebieskie barwniki ulegały niekorzystnym zmianom z biegiem czasu polegającym na utracie zabarwienia, a także tworzyły się na nich brzydkie, białe wykwity (2), co psuło zewnętrzny efekt dekoracyjny. Niebieska ultramaryna znana jest jako niebieski barwnik dodawany do białych cementów i farb cementowych (3).

Niebieska ultramaryna była dawniej uważana za niezbyt trwały barwnik w materiałach dekoracyjnych. Ta opinia była związana z właściwościami pucolanowymi niebieskiej ultramaryny, która może tworzyć połączenia z wolnym wodorotlenkiem wapnia co powoduje, że jej kolor ulega bardzo wolnemu odbarwieniu. W normalnych warunkach barwnik ten był stosowany z powodzeniem, gdyż karbonatyzacja zewnętrznych powierzchni betonu pod wpływem atmosfery może przebiegać dostatecznie szybko aby zatrzymać proces odbarwienia (3). We współczesnych czasach lepsze zabezpieczenie trwałości barwnika zwiększyło trwałość i estetykę stosowania ultramaryny jako barwnika cementów dekoracyjnych.

1. Introduction

Lapis Lazuli is a pigment widely prized since early times for its strength and durability in artistic applications. The key natural component of *Lapis Lazuli* is ultramarine. The word *ultramarine* was named from the Latin '*ultramarinus*' that meant '*beyond the sea*', because it was regularly exported from Asia in ships to other countries, such as the Netherlands and Venice in Europe. Ultramarine, which is notably very hard in geological deposits, has for centuries been a very interesting and useful pigment to employ in artistic work. Utilisation by artists in paintings arose at least as long ago as the 6th century AD in the ancient cave paintings found within the historic temples in Afghanistan. Ultramarine, and especially ultramarine blue, has more recently found increasing application in decorative binders, where it imparts a distinctive characteristic blue colour, when it has been mixed in small amounts with cementitious materials.

Blue Portland cement has, of course, traditionally been made by blending organic pigments (like phthalocyanine blue for example) with white Portland cement-based products (1). This pigmented cement gives a small retardation to the setting and hardening in the quantities that have been suitably utilised. However, the blue pigments commonly employed have unfortunately suffered, not only from fading during the passage of time, but also from being prone to the unwanted, unsightly white efflorescence (2), which adversely affects the external decorative effects. Ultramarine blue is well-known for being utilised as a blue pigment with white Portland cement and cement paints (3).

Ultramarine blue was formerly described as not being an entirely stable pigment in decorative products. This situation has arisen because, as a pozzolanic material, ultramarine blue is able to effect apparent combination with free calcium hydroxide CH and, in doing so, its colour tends to fade very slowly. Under normal conditions this pigment has usually been employed successfully, since atmospheric carbonation of the exposed surface of a concrete can occur sufficiently rapidly to stop the action of fading (3). In more recent times better control of the pigment stability has increased the aesthetic durability of the ultramarine blue pigment in decorative cements.

2. Hydrauliczne farby cementowe

Hydrauliczne farby cementowe, na przykład niebieska farba cementowa, są proszkami, które po zmieszaniu z wodą należy stosować bardzo szybko. Jest to spowodowane ich zasadowym odczynem, spowodowanym obecnością cementu. Farby te były szeroko stosowane, jednak obecnie nastąpił spadek ich popularności, a przyczyny tego stanu rzeczy podamy poniżej. Ultramarina była przez szereg lat stosowana okresowo do wytwarzania hydraulicznych farb cementowych.

Główne zalety tych farb cementowych były następujące:

- możliwość stosowania na mokre zewnętrzne powierzchnie budynków,
- właściwości hydrofobowe, co zapewniało dobrą płynność.

Były jednak pewne wady związane z tymi farbami:

- chropowatość powierzchni po wyschnięciu,
- łatwo przyjmowały brud i zagrzybenie,
- szybko ulegały erozji w zanieczyszczonym kwaśnym środowisku.

Trzeba pamiętać, że ultramarina niebieska sama może tracić kolorystykę w niesprzyjających warunkach klimatycznych. Mogą także czasami wystąpić reakcje krzemionki z alkaliom, które powodują niekorzystne zjawiska znane w technologii betonu w przypadku reaktywnego kruszywa krzemionkowego.

3. Właściwości ultramariny i pucolanowość

Zaletą ultramariny, która jest glinokrzemianem, są jej właściwości pucolanowe w materiałach cementowych. Oznacza to, że ultramarina może korzystnie zapobiegać powstawaniu brzydkich wykwitów w wyniku reakcji pucolanowej z cementem portlandzkim. Pucolany określano zwyczajowo jako materiały, które same nie mając właściwości wiążących reagują z wodorotlenkiem wapnia (powstającym w procesie hydratacji cementu) tworząc fazy hydrauliczne, głównie C-S-H. Zwiększa to ilość tej fazy, powstającej w przypadku cementu portlandzkiego z alitu i belitu.

Pucolanowość rozwija się pod wpływem wodorotlenków ziem alkalicznych, a przede wszystkim działaniem anionu OH^- (4). Powoduje to reakcję powierzchni pucolan z kationami sodu i potasu. Także wodorotlenek wapnia tworzący roztwór nasycony w zaczynie cementowym, jest źródłem jonów wapniowym w tej reakcji. W wyniku tej reakcji zostają uwolnione jony Na^+ i K^+ , które zapoczątkowały ten proces. Mechanizm reakcji różnych pucolan, w zasadowym roztworze, nie jest w pełni poznany, prowadzi on jednak zawsze w zaczynie cementowym do powstawania C-S-H, przy czym jony glinianowe także uczestniczą w tym procesie. Podstawową rolę ma cement portlandzki, którego hydratacja powoduje powstawanie fazy C-S-H i przyczynia się do rozpoczęcia reakcji pucolanowej (4).

Hydraulic Cement Paints

Hydraulic cement paints, such as blue cement paint, are powders which are mixed with water and then applied immediately as quickly as possible. Because of their cementitious content, they are alkaline in their nature. Once widely utilised, cement paints are nowadays suffering from a decline in popularity for the reasons described hereunder. Ultramarine had for a number of years in the past been used periodically in hydraulic cement paints.

The main advantages of these cement paints have been:

- Applicable to wet external surfaces on buildings.
- Exhibiting hydrophobic properties that give good flowability.

There are, however, certain disadvantages that have arisen with cement paints:

- Having rough surfaces when dry.
- Readily picking up both dirt and fungal growths.
- Tending to erode rapidly in polluted acidic environments.

It is important to remember that ultramarine blue *per se* without extension could itself fade under adverse weathering conditions. This could periodically give rise to a variety of alkali-silica reaction (ASR), which has had similar unwanted effects to those encountered at times in concrete technology with certain alkali-sensitive siliceous aggregates; (see below):

3. The Nature of Ultramarine and Pozzolanicity

Ultramarine is useful by its very nature in being an aluminosilicate that exhibits pozzolanic properties with cementitious materials. This means that ultramarine can usefully discourage the formation of unsightly efflorescence incrustations by its participation as a pozzolan with Portland cements. Pozzolans have been traditionally defined as materials which, though not cementitious in themselves, react effectively with calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (as produced by hydrating Portland cements) to form additional cementitious products like calcium silicate hydrate C-S-H. This complements and enhances the C-S-H formed from the Portland cement components of alite C_3S and belite C_2S within the cementitious recipes.

Actually, the pozzolanicity is really instigated by the *alkali hydroxides* and, in particular, by the *hydroxide anions* OH^- (4). This causes a destabilisation of the pozzolan, where the surfaces react with the alkalis present. The calcium hydroxide is also destabilised and disintegrates in the high lime medium of the hydrating cement, by causing dissolution of at least some of the calcium ions Ca^{2+} that are available in the actual recipes. The dissolved calcium cations Ca^{2+} then react with the pozzolan, which becomes loosened up by the alkali cations Na^+ and K^+ . The different ways by which each type of pozzolan reacts needs to be better understood, with the common theme being to produce what is essentially additional calcium silicate hydrate (C-S-H) binder with aluminate groups also participating in this binding. The Portland cement component that

Tak więc pucolany, które mogą być stosowane w cementach dekoracyjnych, reagują jako glinokrzemiany w obecności alkaliów przy czym mechanizm tego procesu będzie zależał od rodzaju struktury, który mają te pucolany. Dodatek ultramaryny jest niewielki ze względu na jej intensywny kolor. Może ona odgrywać rolę pucolany w wyniku efektu klatkowego związanego z anionami $[S_3]^{2-}$, które zawierają wolne elektrony w strukturze, a także w związku z amorficzną częścią glinokrzemianową. Te dwa czynniki zwiększają energię powierzchniową ultramaryny ułatwiając reakcję z jonami Ca^{2+} w roztworze dając C-S-H oraz jony glinianowe, jak to już wspomniano. Wypełniacze występują zwykle w większych ilościach niż ultramaryna i będą reagować w różny sposób i z różną szybkością w związku z dużymi różnicami w ich mikrostrukturze.

Krzemiany i glinokrzemiany odgrywają ważną rolę w skaleniach, w sodalicie i zeolitach. Luki w strukturach sodalitu i zeolitów zależą od minerału występującego w tych grupach glinokrzemianów i określają wymiar kationów, które ulegają w nich absorpcji. Może to także obejmować reakcje zachodzące w zaczynach cementowych. Sodalit i zeolity można syntezować z żeli bogatych w krzemionkę lub glinokrzemiany w silnie zasadowych warunkach. Jest także możliwa synteza zeolitów w warunkach o niższej zasadowości, jednak proces przebiega wolniej. W związku z selektywną właściwością luk różnej wielkości, które określają rodzaj kationu w grupach sodalitu i zeolitów można przewidzieć przypuszczalny mechanizm, który będzie miał wpływ na chemię zaczynu. Będzie to oznaczało, że wybór określonych składników będzie określał wymianę pewnych kationów i anionów (5).

Jednak, różne odmiany pucolan będą w końcu wszystkie tworzyły C-S-H o znacznej zawartości glinu. Takie dodatki mogą na przykład obejmować popioły lotne ze szklistymi cenosferami, metakaolinit o strukturze warstwowej oraz amorficzny materiał, w częściowo wyprażonej glinie (lub łupkach), zawierający głównie bezpostaciowy materiał, a także zmielony, granulowany żużel wielkopiecowy. Ten ostatni, z warstewką szkła otaczającego ziarna, reaguje w zasadowym środowisku, po rozpoczęciu hydratacji powoduje powstawanie większej ilości wiążącego C-S-H o dużej zawartości glinianów, w omawianej grupie glinokrzemianów. Te dodatki mineralne stopniowo wiążą wodorotlenek wapnia powstały w wyniku hydratacji cementu portlandzkiego jak to już wspomniano. Zwykle powstający w tej reakcji C-S-H ma większą zawartość glinu niż w cemencie portlandzkim bez dodatków. Równocześnie C-S-H zmniejsza porowatość i przepuszczalność zapewniając tym samym większą trwałość cementów z dodatkami. W przypadku ultramaryny, jej pucolanowość pomimo niewielkiego dodatku będzie miała korzystny wpływ na trwałość zaczynu cementowego.

Niestety, jak to już wspomniano, w przypadku ultramaryny jako niebieskiego barwnika, występuje czasami reakcja alkaliów z krzemionką, która występuje w nasiąkniętym wodą betonie. Tworzą się wówczas uwodnione krzemiany sodu i potasu wykazujące zdolność do pęcznienia, szczególnie zaznaczoną w przypadku sodu. Uwodniony krzemian sodu w przypadku dostępu wilgoci ulega niekorzystnemu pęcznieniu. Krzemian potasu także ulega pęcznieniu pochłaniając wodę, jednak jest on mniej reaktywny i jego

gives rise to the C-S-H in the recipe is of course a key factor for the hydration behaviour and supplements what happens to the reacting pozzolan (4).

Thus the pozzolans that can be utilised with decorative cements would thereby react as aluminosilicates in the presence of the alkalis in the different ways mentioned for given pozzolans, which depend upon the various types of structures that they possess. Ultramarine is present only in small quantities, because of its intense and attractive colour. It can function as a pozzolan by the special caged effect of the trisulphide $[S_3]^{2-}$ anions that contain the lone electrons in the structure, together with the more amorphous aluminosilicate content. This, when combined, would generate surface energy effects that would react with Ca^{2+} ions in solution to form more C-S-H binder with the aforementioned high aluminous content. Extenders in general would ordinarily of course be present in larger amounts than are present in the ultramarine and react in different ways at various rates of reaction, because of the large differences observed in their respective microstructures.

Silicates and aluminosilicates are important in feldspars, sodalites and zeolites. The window sizes of the sodalites and zeolites are determined by the starting clay mineral used, which in turn is critical, for the window diameters will determine the ionic sizes of the entrapped cations/anions. Also, further in turn, this can determine the chemical reactions taking place within cements. Sodalites and zeolites can also be synthesised by way of producing highly siliceous and aluminosiliceous gels under strongly alkaline conditions. It is further possible to synthesise zeolites under weaker alkaline conditions, where the reactions take place more slowly. Because of the selective nature of the various window diameters to different cations/anions within the zeolite-sodalite groups, a possible mechanism could be envisaged for being able to control the cement chemistry here. This would mean that selection of specific species to control the release and availability of the selected cations/anions (5).

However, all the different varieties of pozzolans would end up forming C-S-H with a high overall aluminous content. Such extenders could, for instance, include fly ash with glassy cenospheres, metakaolin with sheet structures plus amorphous material, partially burnt clay (or shale) with an essentially amorphous structure, and also ground granulated blastfurnace slag (ggbs). The latter, with its glassy material surrounded by films on the slag surfaces, breaks down in the alkaline environment as hydration begins to become more significant and produce more C-S-H binder with the high aluminate contents in the aluminosilicate groupings in the mixes.

These extenders in their different ways gradually break down the calcium hydroxide CH that forms during the hydration of the Portland cement component of each of these extended cements as already indicated. Some of the CH enters solution and combines with the extenders due to the unsatisfied surface energy forces that prevail, and therefore to form C-S-H with a higher aluminous content than the hydrating Portland cement component provides. This additional C-S-H tends to decrease both permeability and

zdolność do pęcznienia jest mniejsza z upływem czasu niż w przypadku sodu. Obie te fazy w postaci koloidalnej, tworząc roztwory koloidalne. W trakcie zachodzenia reakcji alkaliów z krzemionką wywołuje wzrastające ciśnienie w stwardniałej zaprawie i betonie.

Prowadzi to do powstawania pęknięć, które rozwijają się z czasem, ułatwiając transport wilgoci w stwardniałym zaczynie cementowym, w tym samym czasie następuje utrata barwy niebieskiej, związanej z dodatkiem ultramaryny. Dobre warunki dojrzewania zaczynu cementowego, które zapewniają małą porowatość oraz przepuszczalność, utrudniają wewnętrzny transport wilgoci i powinny być zachowane w przypadku stosowania ultramaryny jako barwnika w cementach dekoracyjnych. Wewnętrzny transport wilgoci działa jako układ rozwijający niekorzystną reakcję alkaliów z krzemionką.

4. Właściwości chemiczne

Ultramaryna jest glinokrzemianem – siarczanem sodu o wzorze $\text{Na}_8\text{S}_2/(\text{AlSiO}_4)_6$, która jest bliska minerałowi sodalitowi $\text{Na}_8\text{Cl}_2(\text{AlSiO}_4)_6$ (7). W złożach naturalna ultramaryna może zawierać pewną ilość siarczynu obok siarczynu. W szczególności polisiarczyn występujący w ultramarynie niebieskiej jest anionem trisiarczynu $[\text{S}_3]^{2-}$. Znajduje się on w trójwymiarowej klatce glinokrzemianowej upakowania jonów, zawierającej niesparowany elektron. Ten ostatni stanowi główną przyczynę charakterystycznego niebieskiego koloru ultramaryny, wywołanej wpływem światła na chromofory występujące wśród atomów i cząsteczek tej bardzo interesującej struktury.

Rodzaje ultramaryny mogą być bardzo zmienne, a fazę tę można łatwo zsyntetyzować. Zmiany kolorów ultramaryny są spowodowane podstawieniami jonów albo spotykane w naturalnych, różnych osadach tego minerału lub otrzymane syntetycznie w laboratoriach i wytwórniach. Utrwalenie regularnej struktury krystalicznej ultramaryny, obejmującej grupy polisiarczków i glinokrzemianów zasługuje na podkreślenie (7).

Utracie koloru ultramaryny ożna zapobiegać, lub co najwyżej ją zmniejszyć, w wyniku mineralnych dodatków do cementów dekoracyjnych. Zwykle w cementach dekoracyjnych stosuje się cement biały, aczkolwiek pewne kolory można uzyskać ze zwykłego cementu portlandzkiego. Kolor cementu nie koliduje w tym przypadku ze stosowanymi ciemnymi kolorami cementów dekoracyjnych, nadając estetyczną wartość stwardniałym zaprawom lub betonom.

Do tych dodatków mineralnych zalicza się następujące:

- zmielony granulowany żużel wielkopieczowy,
- pucolany, a mianowicie popioły wulkaniczne, częściowo prażone gliny lub łupki, popiół lotny, metakaolinit, pył krzemionkowy i popiół z łusek ryżowych.

Pucolany i żużle mogą reagować z wodorotlenkiem wapniowym z hydratacji cementu, zmniejszając prawdopodobieństwo reakcji alkaliów z krzemionką, zachodzącej w przypadku ultramaryny w za-

porosity, thus allowing greater durability of the extended cements thus produced. In the case of ultramarine, its pozzolanicity though small in itself, should therefore be advantageous in terms of its durability in the cementitious environments.

Unfortunately, as also mentioned above, the ultramarine blue pigment can at times show a form of alkali-silica reaction (ASR) (6), when water is imbibed, which causes sodium and potassium metasilicates formed *in situ* to produce hydrates that possess an unwanted capability to swell indefinitely, especially when sodium silicates are present. This is particularly so when sodium silicate is present and where moisture is regularly available to enhance the extent of the undesirable swelling effects. Potassium silicate can also swell by imbibing water, but by itself is normally less reactive in its capacity to swell and as a result delequescens less with the passage of time as compared with sodium silicate. The metasilicate ions are essentially colloidal and effectively 'drag' these anions into effective colloidal solutions.

During the alkali-silica reaction, wherein it takes place, the swelling generates continual pressures within the hardened cements, mortars and concretes. These inevitably lead to cracking, thereby promoting even more cracking. The advent of cracking is of course aided by internal transport of moisture through the hardened cement due to the high permeability and porosity generated. At the same time the pigment colour associated with ultramarine blue fades away. Good cement curing, which promotes low permeability and low porosity for hindering (and ideally preventing) internal transport of moisture should be employed where ultramarine pigments are utilised in decorative cements. Internal transport of moisture acts as a conduit system for promoting the undesirable alkali-silica reaction.

4. Chemical Nature

Chemically, ultramarine is a sodium aluminosilicate sulphide of the form $\text{Na}_8\text{S}_2/(\text{AlSiO}_4)_6$, which is closely related to the mineral sodalite $\text{Na}_8\text{Cl}_2(\text{AlSiO}_4)_6$ (7). In natural deposits of ultramarine, some sulphate may also be present alongside the sulphide. The particular polysulphide found in ultramarine blue is normally the trisulphide anion $[\text{S}_3]^{2-}$. This is encompassed within a three-dimensional aluminosilicate cage type of ionic arrangement containing an unpaired electron. The latter is primarily responsible for the characteristic blue colour of ultramarine blue, due to the effects of light upon the chromophores present within the atoms and molecules of this very interesting chemical structure.

The form of the ultramarine may actually be very variable and the mineral can be readily synthesised. Variations in colour of ultramarine can arise from ionic substitutions either occurring naturally in various mineral deposits or synthetically in laboratories and manufacturing plants. The ramifications of the cubic crystallographic structure of ultramarine, particularly involving the polysulphides and the aluminosilicates, are noteworthy features (7).

czynnie cementowym. Inne kolory, a mianowicie fioletowy, zielony, różowy i żółty; można także uzyskać stosując ultramarynę. Jednak zależy to przede wszystkim od stosunku siarczyny/glinokrzemiany wraz z podstawieniami jonowymi w syntetycznej ultramarynie (9).

5. Syntetyczna ultramaryna

Obok naturalnej ultramaryny, którą wykorzystuje się jako barwnik, można również wytwarzać syntetyczną ultramarynę w odpowiednich piecach (7). Są takie zakłady w wielu krajach, w tym także we Francji i w Wielkiej Brytanii (9). Do tej produkcji można stosować następujące surowce:

- kaolin,
- bezwodny węgiel sodu,
- bezwodny siarczan sodu,
- sproszkowaną siarkę,
- sproszkowany węgiel drzewny (nie zawierający popiołu, o ile to możliwe).

Te surowce są wypalane w piecu w małych ilościach w postaci brykietów, mielone i płukane. W związku z tym, że znaczne ilości SO_2 powstają w piecu, gazy i pył poddaje się oczyszczaniu w mleku wapiennym. Otrzymany gips, znany także z odsiarczania gazów w elektrowniach, może być także wykorzystywany do innych celów (10). Te zastosowania tego gipsu obejmują produkcję cementu portlandzkiego jako regulatora wiązania, a także wytwarzanie gipsu półwodnego.

W przypadku ultramaryny o dużej zawartości krzemionki wypala się w piecu muflowym czystą glinę, czysty biały piasek, siarkę i węgiel drzewny. Siarka ulega spalaniu i uzyskuje się niebieski barwnik w formie niebieskiej ultramaryny (8).

W przypadku ultramaryny ubogiej w krzemionkę stosuje się mieszaninę miękkiej gliny, węgla sodu, siarczanu sodu, siarkę i węgiel drzewny, wypalając je do stopienia. Uzyskana ultramaryna początkowo jest białego koloru, a zmieszana z siarką i prażona przechodzi na zielony dając „ultramarynę zieloną”.

Gdy siarka wypala się, jak to ma miejsce w przypadku produkcji ultramaryny bogatej w krzemionkę, uzyskuje się ultramarynę jako barwnik niebieski (7, 9).

Modyfikacje procesu produkcyjnego mogą wymagać odpowiednich zmian stosunku glin/krzemionka i uzyskania odpowiednich podstawień jonowych. Te zmiany mogą pozwolić na wytwarzanie nie tylko ultramaryny niebieskiej, głównego barwnika otrzymywanego z ultramaryny, lecz także innych odmian ultramaryny, jak wspomniano, dającej różne kolory (7). Kolory te mogą obejmować fiolet, zieleń, kolory różowe i żółte (9). Wszystkie te barwniki są pucolanami, co stwarza korzystne warunki zapobiegając powstawaniu brzydkich wykwitów na zewnętrznych powierzchniach.

Colour loss in ultramarine can hence be prevented (or at least minimised) in the presence of cement extenders in decorative cements. White Portland cements are commonly used for decorative cements, although some colours can be blended in with ordinary Portland cement. Here the colour of the cement does not interfere with the desired colours for the decorative cements in question, where the darker shades of colour can add to the aesthetic quality of the hardened cements, mortars or concretes.

Such cement extenders can include the following:

- Ground granulated blastfurnace slag (ggbs).
- Pozzolans such as volcanic ashes, partially burnt clay or shale, fly ash, metakaolin, microsilica and rice husk ash.

Both pozzolans and slags can of course react effectively with calcium hydroxide from the cements, which reduces the likelihood of an ASR taking place with the ultramarine pigment in cementitious environments. Further information on pozzolans is available in the technical literature (8).

Novel coatings can further enhance the stability of ultramarine blue, where they are also able to hinder the advent of alkali-silica reaction and thus enhance the value of ultramarine blue as a pigment in cementitious systems. Other colours like violet, green, pink and yellow can also be employed as ultramarine pigments. However, these depend primarily upon synthetic changes in the sulphide/aluminosilicate ratios together with ionic substitutions (9).

5. Synthetic Ultramarine

In addition to natural deposits of ultramarine being utilised for pigments, synthetic ultramarine can also be manufactured in suitable kilns (7). For example, there are manufacturing plants in a number of countries, including France and the UK (9). The raw materials utilised for synthetic manufacture can include those listed hereunder:

- China clay (kaolin).
- Sodium carbonate (anhydrous).
- Sodium sulphate (anhydrous).
- Sulphur (powdered).
- Charcoal (powdered) or coal (as ash-free as possible).

These raw materials are baked in a kiln in small (brick-size) quantities, ground and washed. Since large amounts of sulphur dioxide SO_2 are produced in the chemical reactions within the kilns, for environmental reasons flue dust desulphurisation with lime should be undertaken. A by-product desulphogypsum, also known as flue gas desulphurisation (FGD) gypsum, is produced (10), which can be utilised for other purposes. Such purposes for desulphogypsum can include Portland cement production for set regulation and also for plaster manufacture.

With high-silica ultramarine, a mixture of pure clay, pure white sand, sulphur and charcoal is heated in muffle furnaces. The sul-

6. Wnioski

Wykazano wzrastającą celowość szerszego stosowania ultramaryny jako barwnika w cementach dekoracyjnych. Ultramaryna niebieska i inne barwniki na niej oparte mogą mieć duże znaczenie w rozwoju dobrej jakości cementów dekoracyjnych, stosowanych w pochodnych tego spoiwa. Te barwne produkty cementowe mogą trafić na rynek i znaleźć korzystne zastosowania, takie jak wewnętrzne i zewnętrzne ściany budynków oraz ozdoby ogrodowe obejmujące krasnoludki, koty, ryby etc. o korzystnych walorach estetycznych. Wymagają one jedynie małego dodatku odpowiednich pucolan, dając cementy o dobrych wytrzymałościach.

Cementy stosowane do tych celów mogą obejmować nie tylko cementy portlandzkie, lecz także wieloskładnikowe z dodatkiem wapna. Gips w cemencie portlandzkim nie powinien mieć wpływu na uzyskanie pożądanego koloru, co może czasem występować w przypadku pewnych naturalnych lub syntetycznych gipsów (10). W przypadku gdy beton nie przenosi obciążenia jak w ozdobach ogrodowych, można także stosować cement glinowy, który także można barwić w tym celu (11).

Wykwity można zmniejszyć lub usunąć dobierając odpowiedni rodzaj cementu, na przykład hutniczy pucolanową lub (czasem) glinowy (12). To samo dotyczy produktów opartych na wapnie, które mogą być barwione za pomocą ultramaryny.

Literatura / References

1. J. Bensted: The chemistry of efflorescence. / Chemia wykwitów. Cement Wapno Beton, **68**, 133-142 (2001).
2. J. Bensted: Efflorescence – prevention is better than cure. Concrete, **34**, No. 9, 40-41 (2000).
3. F.M. Lea: 'The Chemistry of Cement and Concrete', 3rd Edition, pp. 529-530. Edward Arnold (Publishers) Ltd, London (1970).
4. J. Bensted: A discussion of the paper "The reaction of fly ash in concrete: A critical examination" by A.L.A. Fraay, J.M. Bijen and Y.M. De Haan: Cement and Concrete Research, **20** (2), 317-318 (1990).
5. J. Munn: Unpublished results.
6. M.R. Hawkins *et al.*: Alkali-silica reaction – minimising the risk of damage to concrete. Concrete Society Technical Report No. 30, 3rd Edition. Concrete Society, Camberley Surrey, UK (1999).
7. W. Hinz: 'Silicat-Lexikon'. VEB Akademie-Verlag, Berlin (1985).
8. The Institute of Materials, Minerals and Mining: Progress in the Development of Ultramarine Blue for Cementitious Applications – Discussion Forum. IOMMM, London, (31 October 2008).
9. J. Bensted: Keynote Lecture: Pozzolanicity – More complex than previously thought? 30th Cement and Concrete Science Conference, University of Birmingham, 13-15 September 2010, pp. 13-24. Institute of Materials, Minerals and Mining, London, UK (2010).
10. J. Bensted: Gypsum in cements; in 'Structure and Performance of Cements', 2nd Edition, (Eds: J. Bensted and P. Barnes), pp. 253-264. Spon Press, London and New York (2002).
11. J. Bensted: Scientific aspects of high alumina cement. / Naukowe aspekty cementów glinowych. Cement Wapno Beton, **71**, 109-133 (2004).
12. J. Bensted: Special cements, in 'Lea's Chemistry of Cement and Concrete', 4th Edition, p. 812. (Ed. P.C. Hewlett). Arnold Publishers, London (1998).

phur actually burns and a fine blue pigment of ultramarine blue is hence produced (8).

With low-silica ultramarine, a mixture of soft clay, sodium carbonate, sodium sulphate, sulphur and charcoal is heated to fusion. The ultramarine initially produced is white in colour and, when it is mixed with sulphur and heated, it then turns green to give what is known as 'ultramarine green'.

When the sulphur burns, as it does during high-silica ultramarine production, a fine blue product of the ultramarine blue pigment is also given (7, 9).

Modifications to the production process can and do involve appropriate changes to the alumina: silica ratio and carrying out suitable ionic substitutions. Such changes can allow manufacture, not only of ultramarine blue, the main ultramarine pigment, but also the other ultramarine products too, as already mentioned, in optimum amounts and in a number of different colours (7). These colours can include violet, green, pink and yellow (9). All these ultramarine pigments are pozzolanic *per se*, which give useful advantages in dealing with unsightly efflorescence on exposed surfaces.

Conclusions

Increased interest in greater usage of ultramarine pigments in decorative cementitious products is currently being shown. Ultramarine blue and the other ultramarine-based pigments can be of value in the development of high quality decorative cement products with cementitious materials. These pigmented cementitious products could find a niche market with appropriate applications, such as for both external and internal walls of buildings, and for garden furniture, where concrete gnomes, cats, fish, frogs etc. are produced and pigmented for aesthetic reasons. They only require small additions of suitable pozzolans, so as to give high strength cements.

Cements used for such purposes could include not only Portland cements, but also composite and extended cements, plus lime-based products. Gypsum in Portland cements should not interfere with the desired optimum colours, which might arise with some natural or synthetic gypsums used (10). In situations where the concrete is not load-bearing, as with garden furniture, high alumina cement HAC (also known as calcium aluminate cement CAC) could also be satisfactorily pigmented for such utilisation (11).

Efflorescence can be reduced or eliminated with judicious selection of the cement types, like slag, pozzolanic, or (sometimes) high alumina (12). The same is true with lime-based products that are suitably pigmented with ultramarine.