

MORFOLOGIE A SLOŽENÍ ZATVRDLÝCH KAŠÍ BEZSÁDROVCOVÝCH CEMENTŮ

FRANTIŠEK ŠKVÁRA, BOŘIVOJ ZBUZEK

Společná laboratoř pro chemii a technologii silikátů ČSAV a VŠCHT, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6

Došlo 10. 3. 1982

Chemické a fázové složení zatvrdlých kaší bezsádrovcových cementů je blízké složení zatvrdlých kaší portlandských cementů. Hlavní složkou vazebných produktů jsou hydrosilikáty převážně typu C_2SH_2 prostoupené velmi jemným $Ca(OH)_2$ a vysocedisperzními hydroalumináty. V zatvrdlých kaších bezsádrovcových cementů byly nalezeny nezhydratované částice slínku od mikronových rozměrů, a to i v případě že byl použit slínek umletý na vysoký měrný povrch. V hutné struktuře zatvrdlých kaší bezsádrovcových cementů nebyly nalezeny krystalové útvary, především portlanditové, které jsou typické pro zatvrdlé kaše portlandského cementu.

ÚVOD

Bezsádrovcové cementy představují systém založený na umletém cementářském slínku s měrným povrchem 250—900 m²/kg, kde místo sádrovce, jako regulátoru tuhnutí, je použit derivát ligninu (nebo sulfonovaný polyfenolát) a alkalický uhličitán (nebo jiná alkalická sůl). V předcházejících pracích [1]—[6] byly uvedeny základní výsledky o vlastnostech těchto cementů. V této práci byla věnována pozornost morfologii a složení zatvrdlých kaší bezsádrovcových cementů.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Kaše bezsádrovcových cementů byly připravovány smíšením umletého slínku s ligninsulfonanem sodným (dále značen NaLig) resp. sulfonovaným polyfenolátem (dále SF), uhličitánem nebo hydrogenuhličitánem sodným a vodou. Množství přísad se pohybovalo v rozmezí 1 až 2,5 % hmotnosti slínku. Použitý slínek byl z běžné produkce cementárny Hranice a Štramberk, který byl umlet bez přítomnosti sádrovce na měrný povrch 250 až 900 m²/kg za přísady 0,2 až 0,5 % NaLig. Chemické a fázové složení použitých slínek bylo uvedeno v [1]. Připravené kaše měly při $w = 0,25$ volně tekutý charakter podle vizuálního posouzení. Pro srovnávací studium byly připraveny kaše z portlandského cementu PC 400 Štramberk se stejnou vizuální konzistencí při $w = 0,35$. Připravené kaše byly po přípravě ponechány 24 hodin v prostředí nasycené vodní páry, do 28. dne ve vodě a dále na vzduchu při 35 až 45 % rel. vlhkosti. V daných časových intervalech (2 hodiny, 1 den, 7 dní, 28 a 180 dní, 3 roky) byly vzorky kaší (tělesa o rozměru 2.2.2 cm) podrobeny destrukčním zkouškám pevností v tlaku a úlomky z těchto zkoušek byly použity pro studium na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Vzorky byly před napařením sušeny ve vakuu. Vzorek tuhnoucí 2 hodiny byl po uplynutí této doby zmrazen a sušen ve vakuu. Vzorky pro rastrovací mikroskop a pro studium na EDAX byly napařeny vrstvou Au + Pd (resp. Cu při studiu obsahu síry). Část vysušených vzorků byla použita pro rtg. analýzu.

Pro RTG analýzu byl použit přístroj Micro 111 (CFH Müller, NSR), pro mikroskopii rastrovací mikroskop JEOL JEM 100 B (Japonsko), dále rastrovací mikroskop JEOL JXA—50A spojený se zařízením EDAX (Model 711 — EDAX Inter., USA) a počítačem NOVA 2 (Data General Corp., USA).

Morfologie lomových ploch vzorků byla sledována rastrovacím mikroskopem při různých zvětšeních (až do 20 000 \times). Při analýzách na přístroji EDAX (detekce disperzního RTG záření generovaného fokusovaným elektronovým paprskem na neleštěných plochách) byl použit postup navržený Diamondem [7], [8], [9] a dále Šaumanem [10]. Tento postup, který je z hlediska analýzy v podstatě poměrovou analýzou v úzkém rozmezí koncentrací, umožnil rychlou identifikaci jednotlivých útvarů na lomových plochách vzorků. Kromě kvalitativního postupu lze za určitých podmínek použít přístroj EDAX na kvantitativní stanovení poměru některých složek v zatvrdlých cementových kaších. Princip použité poměrové analýzy spočívá v nalezení závislosti poměru intenzit disperzního RTG záření určitých čar na poměru složek známých z chemického složení. V našem případě byla experimentálně stanovena závislost poměru intenzit čar CaK_α a SiK_α , CaK_β a AlK_α , CaK_β a SK_β na poměru $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{CaO} : \text{SO}_3$. V této práci byly pro sestavení závislosti použity wollastonit, tobermorit, C_2S , C_3S , C_3A , C_{12}A_7 , ettringit, monosulfoaluminát a chloroalumináty. Vyšší poměry C/S a C/A, které byly mimo rozsah kalibračních závislostí, byly zjišťovány extrapolací. U všech použitých standardů bylo stanoveno chemické složení analýzou a fázové složení kontrolováno rtg. analýzou. Při vlastní analýze lomových (neleštěných) ploch vzorků zatvrdlých cementových kaší byl postup původně navržený Diamondem [7] upraven s ohledem na námi použitý přístroj. Místo navrženého měření výšky píků RTG čar (spektrum EDAX) byla měřena celá plocha píku. Pro toto měření byl použit firemní program STRP (EDAX Intern.) pro počítač NOVA 2, který provádí integraci plochy píků generovaného disperzního RTG záření jednotlivých zvolených prvků, korekci na pozadí a také korekci v případě koincidence blízkou čarou. Při analýzách přístrojem EDAX byly dodržovány konstantní podmínky, kdy urychlující napětí bylo vždy 20 kV a počet pulsů měřených intenzit byl vždy větší než několik tisíc. Dále byly dodržovány konstantní podmínky napájení vzorků a výběr analyzovaných míst byl volen tak, aby úhel mezi svazkem elektronových paprsků a „rovinou“ analyzovaného místa na nerovné ploše vzorku byl blízký 90°, jak vyplývá z doporučení Diamonda [8] a Chatterji [11]. Při zachování těchto pravidel lze i na lomových plochách omezit vlivy spojené s generováním RTG záření a postup měření na EDAX lze pak považovat za analytický postup podobně, jako je tomu u RTG mikroanalýzátoru u leštěných vzorků. Použitím poměrové analýzy v úzkém rozsahu koncentrací lze pak eliminovat chyby dané absorpcí RTG záření a vlivem atomového čísla prvků. Postup měření na EDAX na nerovných plochách nelze však používat tak obecně, jako je tomu u mikroanalýzátoru na leštěných plochách vzorků. Analýza přístrojem EDAX umožňuje v případě zatvrdlých cementových kaší provádět přímou analýzu velmi malého objemu vzorku. Nepřímé (chemické nebo RTG metody) nám dávají informace jen o průměrném složení analyzovaného vzorku a neposkytují nám informace o lokálních poměrech. Nelze jimi zjistit např. změny v poměru C/S v různých oblastech vzorku a nedávají nám informace o vlastním („interním“) složení jednotlivých fází. V tomto směru je použití přímých metod (EDAX a další) nesporným krokem.

VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

Při studiu zatvrdlých kaší bezsádrovcových cementů byla nejprve studována struktura po 1 až 3 hodinách od zatuhnutí. Po této době dosahují pevnosti v tlaku hodnot 1 až 9 MPa. V těchto zatuhlých kaších byla zrna slínku spojena vazebnými

produkty, jež jsou tvořeny krystalovými a amorfními útvary (obr. 1, 2). V těchto útvarech se poměr C/S pohyboval v rozmezí 1 až 5, poměr C/A byl 10 až 50 (přímá analýza EDAX). Je tedy velmi pravděpodobné, že v útvarech, které jsou nositeli počáteční pevnosti po zatuhnutí, jsou obsaženy především hydrosilikáty. Tím se bezsádrovcové cementy odlišují od sulfoaluminátových nebo fluoroaluminátových rychlovazných cementů, kde počáteční pevnosti jsou dány vývojem hydroaluminátů nebo sulfoaluminátových hydrátů.

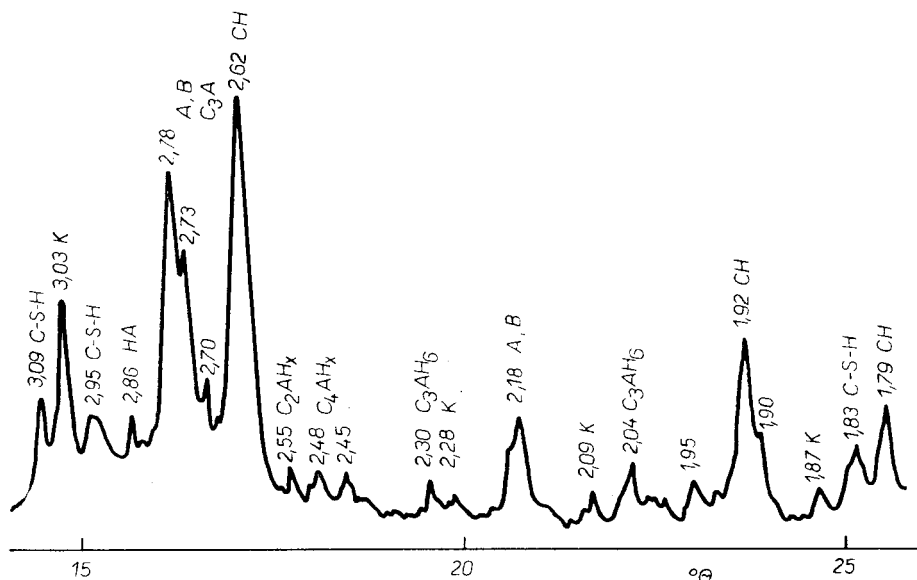
Vývoj hydrosilikátů v zatvrdlých kaších bezsádrovcových cementů je v důsledku přítomnosti povrchově aktivních látek (ligninsulfonan nebo sulfonovaný polyfenolát) brzděn a teprve po uplynutí určité časové periody dochází k další hydrataci a k vývoji dalších útvarů. V těchto počátečních fázích nebyl nalezen vývoj krystalů $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v souladu s RTG daty, podobně jak nalezl Odler a dal. [12]. Tento poznatek byl získán i v případě použití mletého slínku s nízkým měrným povrchem. Po uplynutí 12 až 24 hodin se mikrostruktura změní na prakticky kompaktní, a její morfologický charakter se v průběhu dalších dní a let výrazně nemění (obr. 3, 4). V této časové periodě se ovšem zvyšují pevnosti. Morfologicky odpovídá C—S—H fáze v zatvrdlých kaších bezsádrovcových cementů typu C—S—H III podle Diamondovy klasifikace [32], [33]. V této kompaktní struktuře chybí krystalové útvary typické pro zatvrdlé kaše portlandského cementu (zejména portlandit), obr. 3, 4, 5 ve srovnání s obr. 6 a 7. Morfologický charakter zatvrdlých kaší bezsádrovcových cementů není příliš závislý na velikosti měrného povrchu použitého slínku. Popsaný charakter zatvrdlých bezsádrovcových cementů byl nalezen i u dalších sledovaných cementů z řady lokalit (Hranice, Lochkov, Prachovice, Maloměřice, Mokrý, Štramberk, Ladce).

Vysoká hutnost hydratačních produktů byla dále zjištěna v našich experimentech [13] vedle pórozimetrických měření i nepřímo při sledování vlivu agresivního prostředí na zatvrdlé bezsádrovcové cementy (kaše i malty). Korozí zatvrdlých bezsádrovcových cementů má převážně plošný charakter, kdy korozní produkty lze identifikovat prakticky pouze na povrchu korodovaných těles. Např. postup korozní vrstvy (při korozí roztoky síranů) je asi 5 mm za rok. Tato vrstva je tvořena převážně $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (sádrovec). Rovněž průnik iontů z korozních roztoků (např. SO_4^{2-} , Cl^-) do těles ze zatvrdlých bezsádrovcových cementů je v průběhu 1 až 2 let velmi pomalý (měřeno EDAX). Podrobné údaje budou publikovány. Z těchto získaných výsledků vyplývá, že strukturu zatvrdlých bezsádrovcových cementů (kaší, malt) lze přirovnat k polopropustné iontové nebo molekulové membráně.

V zatvrdlých kaších bezsádrovcových cementů byl nalezen v naprosté většině analyzovaných míst ve fázi C—S—H poměr C/S v rozmezí 2 až 3 na základě přímé analýzy EDAX. Střední hodnota poměru C/S ve fázi C—S—H stanovená u vzorků, kde byl použit umletý slínek s měrným povrchem 600—700 m^2/kg byla $\text{C/S} = 2,7 \pm 0,1$ (na základě 50 měření vzorků s pevnostmi 150 až 210 MPa po 3 letech). U těchto vzorků byla v některých případech (s malou četností) nalezena místa s lokálním zvýšením koncentrace Ca, a to až do hodnoty $\text{C/S} = 7$. Tato místa morfologicky neodpovídala krystalům portlanditu. Pravděpodobně jde o portlandit prostoupený slabě fází C—S—H. Výrazné krystaly portlanditu, zjištěné v zatvrdlých kaších portlandských cementů (obr. 6), měly vždy poměr C/S vyšší než 20—30. V zatvrdlých kaších (bez sádrovece), kde byl použit umletý slínek s nízkým měrným povrchem (cca 300 m^2/kg), byly nalezeny útvary, které svým složením (poměrem C/S) se blíží k portlanditu. Jejich morfologie však neodpovídá typickým portlanditovým krystalům. Ve všech sledovaných místech u vzorků zatvrdlých

kaší bezsádrovcových cementů bez rozdílu měrného povrchu byla nalezena přítomnost dalších prvků (Al, Fe, Na resp. K).

Z rtg. analýz zatvrdlých kaší bezsádrovcových cementů po 180 dnech resp. po 3 letech od přípravy kaší vyplynuly tyto závěry: Jako fáze C—S—H byl identifikován hydrosilikát s difrakcemi 1,83 Å, difúzní 2,95 Å, 3,09 Å a slabou 9,8 Å. Difrakce 11,3 Å a 12,5 Å nebyly nalezeny. Ve srovnání se zatvrdlými kašemi portlandského cementu uloženými ve stejných podmínkách bylo nalezeno snížení difrakcí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cca o 30 až 50 %) při současně nižší intenzitě difrakcí odpovídající



Obr. 8. RTG difrakční záznam (část) zatvrdlé kaše po 3 letech hydratace. Kaše $w = 0,25$, umletý slínek Štrambersk 670 m^2/kg + ligninsulfonan sodný + NaHCO_3 . K = kalцит, A = alit, B = belit, CH = $\text{Ca}(\text{OH})_2$, HA = C_2AH_x , C_4AH_x .

karbonátové fázi (kalцит). Snížení obsahu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nalezl také Odler a dal. [12] při studiu systému umletý slínek + ligninsulfonan sodný + Na_2CO_3 .

Ve vzorcích hydratovaných bezsádrovcových cementů nebyly identifikovány sulfoaluminátové produkty. Karbonátový komplex $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ byl identifikován jen ve stopách a jeho přítomnost je diskutabilní. Ke stejnému závěru dospěli i Odler a dal. [12], kteří nenalezli vznik této fáze po 28 dnech v systému umletý slínek + ligninsulfonan sodný + $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Podobný závěr uvádí i Jawed a dal. [14]. Otázka existence karbonátových komplexů a jejich role v procesu hydratace těchto systémů, zejména s ohledem na možnou roli v procesu zpomalení hydratace, zůstává otevřená.

Z rtg. analýz dále vyplynulo, že ve srovnání s portlandským cementem jsou u bezsádrovcových cementů nižší intenzity difrakcí C_3AH_6 (kubické fáze) a vyšší intenzity hexagonální fáze C_4AH_x . Kromě difrakcí odpovídající fázi C_4AH_x byly nalezeny slabé difrakce, které ukazují na přítomnost fáze C_2AH_x . Zjištěné údaje odpovídají dříve zjištěným údajům o blokování přechodu hexagonální fáze hydroaluminátů na kubickou za přítomnosti ligninsulfonátu [15], [16].

Poměr C/S v C—S—H fázi byl v hydratovaném C_3S měřen nepřímými metodami

řadou autorů. Kantro a dal. [17] zjistili při použití extrakční metody poměr C/S mezi 1,4 a 2, Locher [18] našel podobnou metodou C/S mezi 1,5 a 1,75 a při použití TG pak C/S mezi 1,7 a 2,3. Odler a Skalný [19] zjistili pro kaše C_3S hydratované při teplotě 25 °C poměr C/S = 1,5 až 2,1, při zvýšené teplotě pak poměr blízký 2,0. Nepřímé metody pro nalezení C/S použil také Jambor [20], [21], [22], který zjistil pro kaše C_2S , C_3S a portlandského cementu podobné údaje.

Použitím přímých metod (elektronový mikroanalyzátor, EDAX) zjistili Grutzek a Roy [23], u kaší z C_3S poměr C/S = $1,7 \pm 0,1$. Diamond [7] našel při použití EDAX u hydratovaných kaší z portlandského cementu C/S = 2–3. Rayment a Majumdar [24] pak v hydratovaných kaších C_3S poměr C/S $1,6 \pm 0,1$ pro fázi C–S–H. Podobné údaje uvádí dále Diamond [9], Ogawa a další [35], Lachowski, Mohan a Taylor [25] našli, že složení fáze C–S–H v zatvrdlých cementových kaších (za přítomnosti i nepřítomnosti sádrovce) je v širokém intervalu C/S 1,2 až 4,2. Podle jejich údajů byla střední hodnota poměru C/S u běžných cementů ve fázi C–S–H 1,6 až 1,9 a u jemně mletých cementů 1,9 až 2,7. Z jejich výsledků vyplývá, že všechny fáze, pouze s výjimkou $Ca(OH)_2$, měly široké rozmezí složení a obsahovaly i další prvky, které neodpovídají předpokládanému stechiometrickému složení fázi.

Předpokládané snížení obsahu $Ca(OH)_2$ spolu s vyšším poměrem C/S zjištěné přímým měřením a výsledky rtg. analýzy nás vedou k závěru o možném posunu ve složení C–S–H fáze směrem k vyššímu poměru C/S v zatvrdlých kaších bezsádrovcových cementů zpracovaných při nízkém vodním součiniteli a vyšším měrném povrchu umletého slínku.

Změnu v poměru C/S při snížení vodního součinitele past portlandského cementu popsal Jambor [22]. Uvádí, že v hydratovaných pastách portlandského cementu je po 28 dnech při $w = 0,60$ přibližně C/S = 1,54 ve fázi C–S–H, při $w = 0,25$ C/S = 2,1, při $w = 0,11$ C/S = 2,4 a při $w = 0,015$ C/S = 2,68 (zjišťované nepřímými metodami). Posun ve složení C–S–H fáze při zvýšení měrného povrchu cementu uvádí Lachowski a další [25], který našel posun poměru C/S až k hodnotě 2,9. Existenci fáze C–S–H s vyšším poměrem C/S popsala Hannawayya [26] na základě RTG analýz a dalších metod při studiu hydratace C_3S . Předpokládá, že kromě C–S–H (I) a C–S–H (II) podle Taylorovy klasifikace [36] existuje C–S–H (III) s poměrem C/S v rozmezí 2,25 až 2,90. Na druhé straně však Copeland a Verbeck [27], kteří našli zvýšení poměru C/S v cementových kaších vůči kaším z C_3S (přímé metody), připisují tento jev přítomnosti $Ca(OH)_2$ a hydroaluminátů v analyzovaném mikroobjemu vzorku. Tento efekt lze také předpokládat při analýze EDAX zatvrdlých bezsádrovcových cementů.

Nalezené výsledky ukazují v souladu s prací Lachowského a dalších [25], že fáze přítomné v hydratovaných bezsádrovcových cementech mohou být proměnlivého složení v mikrorozměrech a jednotlivé fáze mohou obsahovat i další prvky (Al, Fe), které neodpovídají jejich předpokládanému stechiometrickému složení.

V zatvrdlých kaších bezsádrovcových cementů byl nalezen nezhydratovaný podíl slínku i po více letech od jejich přípravy (za podmínek uvedených v úvodu této práce) (obr. 9). Rtg. analýzy ukázaly výrazné difrakce C_2S a C_3S i ve vzorcích, kde byl použit umletý slínek s měrným povrchem do 700 m²/kg. Světelným mikroskopem spolu s rastrovacím mikroskopem a EDAX byly na lomových plochách i na nábrusech zatvrdlých kaší bezsádrovcových cementů nalezeny nezhydratované částice slínku o velikosti od 10 do 100 μm a v některých případech i řádově mikronových rozměrů. Při studiu vzorků zatvrdlých kaší bezsádrovcových cementů po 3 letech od jejich přípravy, kdy byl použit umletý slínek s měrným po-

vrchem 400—700 m²/kg, byl rtg. analýzou (vnitřní standard) zjištěn obsah C₃S do 8 % hmotn. a C₂S do cca 4 % hmotn. Světelným mikroskopem byl podíl nezhydratovaného slínku zjištěn na nábrusech zatvrdlých kaší do obsahu 10—12 % obj. a v některých případech i více.

Z těchto výsledků lze předpokládat, že stupeň hydratace bezsádrovcových cementů zpracovaných s nízkým vodním součinitelem je nižší, než by vyplývalo použitím vysokého měrného povrchu umletého slínku. Na tuto anomálii upozornili již Odler a další [28], Skalný a Odler [29], kteří našli v systému umletý slínek (600 m²/kg) + lingninsulfonan vápenatý + zbytek kapalné mlecí přísady + K₂CO₃ + H₂O, že stupeň hydratace se snižuje při snížení vodního součinitele. Při $w = 0,30$ v tomto systému byl stupeň přeměny (definovaný na základě obsahu chemicky vázané vody) 0,87 a při $w = 0,20$ byl 0,65 po 90 dnech hydratace při 20 °C. Pevnosti v tomto systému při snížení vodního součinitele však výrazně vzrostly. Podobně Kantro [30] uvádí snížení stupně hydratace (zjištěné metodou vnitřního standardu při rtg. analýze) v kaších C₂S a C₃S při snížení vodního součinitele. Dále Jambor upozornil ve své práci [22], že při snížení vodního součinitele v kaších C₃S dochází ke snižování obsahu vody vázané, a tím ke zvyšování vazných vlastností hydratačních produktů. Odler a dal. [28] předpokládají, že nižší stupeň hydratace při nižším vodním součiniteli je dán nižší propustností vzniklého gelu, a tím dochází ke snížení možnosti přístupu molekul vody ke zbylým zrnům slínku ve tmelu.

Přítomnost nezhydratovaného slínku v kaších bezsádrovcových cementů po dlouhé době hydratace i v případě použití vysokého měrného povrchu umletého slínku vede k předpokladu o analogickém průběhu dlouhodobých pevností tak, jak je známe u portlandského cementu. Je známo, že pevnosti u zatvrdlých hmot (betonů) z portlandského cementu se v průběhu desetiletí zvolna, ale prokazatelně zvyšují další hydratací zbylých slínkových zrn [31]. Tento proces lze předpokládat i u bezsádrovcových cementů, kde dosavadní výsledky pevností kaší, malt i betonů z bezsádrovcových cementů po 3 až 10 letech od jejich přípravy tento názor podporují.

ZÁVĚR

Z dosažených výsledků vyplývá, že chemické i fázové složení zatvrdlých kaší bezsádrovcových cementů je blízké ke složení zatvrdlých kaší portlandských cementů. Ve složení jsou významné rozdíly pouze v absenci sulfoaluminátových fází. Z hlediska morfologického je struktura zatvrdlých kaší bezsádrovcových cementů velmi kompaktní. V této struktuře nejsou přítomny krystalové útvary typické pro zatvrdlé kaše portlandského cementu (portlandit, ettringit). C—S—H fázi lze klasifikovat jako C—S—H III morfologický typ podle Diamondovy klasifikace [32], [33]. Hlavní složkou vazebných produktů zatvrdlých kaší bezsádrovcových cementů jsou převážně hydrosilikáty typu C—S—H (II) podle Taylorovy klasifikace [36] prostoupené velmi jemným Ca(OH)₂ a vysocedisperzními hydroalumináty.

Rozdíl v pevnostech zatvrdlých portlandských a bezsádrovcových cementů je dán zřejmě posunem směrem k produktům s vyššími vaznými vlastnostmi. Absence krystalových útvarů typických pro zatvrdlé kaše portlandského cementu v zatvrdlých kaších bezsádrovcových cementů spolu s vysokým stupněm hutnosti a rozptýlenosti všech hydratačních produktů je vedle efektu snížení vodního sou-

činitele podle našeho názoru příčinou vyšších pevností dosahovaných u bezsádrovcových cementů.

Závěry naší práce byly potvrzeny výsledky sovětských autorů (Rojak [34]), kteří studovali zatvrdlé kaše bezsádrovcových cementů při nízkém vodním součiniteli (systém umletý slínek s měrným povrchem 400 až 500 m²/kg + sulfitové výpal-ky + K₂CO₃ resp. Na₂SiO₃ + H₂O).

Studium struktury kaší, malt i betonů připravených z bezsádrovcových cementů hydratovaných za různých podmínek je předmětem naší další práce.

Literatura

- [1] Škvára F., Kolář K., Novotný J., Zadák Z.: *Cem. Concr. Res.* 10, 253 (1980).
- [2] Škvára F., Zbuzek B.: *TIZ Fachberichte* 104, 823 (1980).
- [3] Škvára F., Kolář K., Novotný J., Zadák Z.: *Cem. Concr. Res.* 11, 247 (1981).
- [4] Škvára F., Kolář K., Novotný J., Zadák Z., Bažantová Z.: *Silikáty* 23, 217 (1979).
- [5] Škvára F., Kolář K., Novotný J., Zadák Z., Bažantová Z.: *Proc. 7. Inter. Congress Chem. Cement Paris (1980)*, Vol. III, str. V-57.
- [6] Kolář K., Škvára F., Novotný J., Zadák Z., Bažantová Z.: *Silikattechnik* 31, 229 (1980).
- [7] Diamond S.: *Cem. Concr. Res.* 2, 617 (1972).
- [8] Diamond S., Young J. F., Lawrence F. V.: *Cem. Concr. Res.* 4, 889 (1974).
- [9] Diamond S.: *Cem. Concr. Res.* 6, 413 (1976).
- [10] Šauman Z.: *Silikáty* 20, 169 (1976).
- [11] Chatterji S.: *Cem. Technology* 1975, No. 1—2, 23.
- [12] Odler I., Schönfeld R., Dörr H.: *Cem. Concr. Res.* 8, 525 (1978).
- [13] Škvára F., Kolář K., Bažantová Z.: nepublikované výsledky.
- [14] Jawed I., Klemm W. A., Skalný J.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 62, 461 (1979).
- [15] Abujeva Z. A., Lukjanova O. I.: *Koll. Žurnal* 31, 315 (1971).
- [16] Ramachandran V. S., Feldman R. F.: *Mater. Constr.* 5, 67 (1972).
- [17] Kantro D. L., Weisse S. H., Brunauer S.: *Spec. Rep. 90, Highway Res. Bd., Washington D. C.*, 309 (1966).
- [18] Locher F. W.: *totéž*, str. 300.
- [19] Odler I., Skalný J.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 23, 661 (1973).
- [20] Jambor J.: *Stavebnický čas.* 22, 465 (1974).
- [21] Jambor J.: *Stavebnický čas.* 22, 806 (1974).
- [22] Jambor J.: *Stavebnický čas.* 24, 227 (1976).
- [23] Grutzeck M. W., Roy D. M.: *Nature* 223, 492 (1969).
- [24] Rayment A. P., Majumdar A. J.: *Proc. 7. Inter. Congress Chem. Cement Paris (1980)*, Vol. II, str. II—64.
- [25] Lachowski E. E., Mohan K., Taylor H. F. W., Moore A. E.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 63, 447 (1980).
- [26] Hannawayya F.: *Proc. 7. Inter. Congress Chem. Cement Paris (1980)*, Vol. II, str. II—31.
- [27] Copeland L. E., Verbeck G.: *Proc. 6. Inter. Congress Cem. Cement Moskva (1974)*, principal paper.
- [28] Odler I., Yudenfreund M., Skalný J., Brunauer S.: *Cem. Concr. Res.* 2, 463 (1972).
- [29] Skalný J., Odler I.: *Transp. Res. Rec. No. 564*, 27 (1976).
- [30] Kantro D. I.: *Transp. Res. Circ. No. 176* (1974).
- [31] Bechyně S.: *Technologie betonu*, sv. 3., SNTL, Praha 1959.
- [32] Diamond S.: *Hydraulic cement pastes, their structure and properties*, str. 2, *Proc. Conf. Sheffield 1976*.
- [33] Diamond S., Lachowski E. E.: *Cem. Concr. Res.* 10, 703 (1980).
- [34] Rojak S. M., Perminova Ju. N., Bandura V. T., Sevostjanova L. I.: *Cement (SSSR)*, No. 7, 6 (1981).
- [35] Ogawa K., Uchikawa H., Takemoto K.: *Cem. Concr. Res.* 10, 683 (1980).
- [36] Taylor H. F. W.: *J. Chem. Soc.* 3882 (1950).

МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ ЗАСТЫВШИХ РАСТВОРОВ БЕЗГИПСОВЫХ ЦЕМЕНТОВ

Франтишек Шквара, Борживой Збузек

Общая лаборатория химии и технологии силикатов ЧСАН и ХТИ,
166 28 Прага

Безгипсовые цементы представляют собой систему, основывающуюся на молотом цементном клинкере с удельной поверхностью 250—900 м²/кг, где вместо гипса, служащего регулятором застывания, применяется добавка производного лигнина (или сульфонированного полифенолята) и щелочного карбоната (или другой щелочной соли). Химический и фазовый составы застывших растворов безгипсовых цементов ($W = 0,20-0,25$) близки составу застывших растворов портландцементов. Продукты связи застывших растворов безгипсовых цементов после 1—3 часов, когда прочность на сжатие достигает 1—9 МПа, образуются кристаллическими и аморфными формами с отношением C/S 1—5 и C/A 10—50.

В течение 12—24 часов происходит развитие плотной структуры, морфологический характер которой далее не изменяется, хотя и прочности далее растут. В данной плотной структуре не были найдены кристаллические формы, которые типичны для застывших растворов портландцемента (портландит, этtringит). Застывшие растворы безгипсовых цементов содержат меньшее количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по сравнению с портландским цементом. В фазе C—S—H у проб безгипсовых цементов с удельной поверхностью 600—700 м²/кг гидратированных 3 года с прочностью на сжатие 150—210 МПа была путем прямого анализа EDAX найдена величина C/S = $2,7 \pm 0,1$. Кроме гидроалюмината C_2AH_6 были найдены C_4AH_x и C_2AH_x в результате действия лигнисульфана на гидратацию алюминатов. Основным компонентом продуктов связи застывших растворов безгипсовых цементов являются гидросиликаты типа C_2SH_2 с высоким содержанием кальция, пропитанные весьма мелкозернистой $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и высокодисперсионными гидроалюминатами. В застывших растворах были найдены негидратированные частицы клинкера в пределах микрова, а именно даже в случае, когда применялся цемент с высокой удельной поверхностью. Отсутствие кристаллических форм, типичных для застывших растворов портландского цемента, в застывших растворах безгипсовых цементов вместе с высокой степенью плотности и распределения всех продуктов гидратации является, кроме эффекта понижения водяного коэффициента, причиной более высокой прочности, получаемой у безгипсовых цементов.

- Рис. 1. Поверхность излома раствора после двух часов застывания, прочность на сжатие 9 МПа. Раствор $w = 0,25$, молотый клинкер Границе 560 м²/кг + сульфонированный полифенолят + Na_2CO_3 . Сканирующий микроскоп.
- Рис. 2. Поверхность излома раствора после двух часов застывания, прочность на сжатие 3 МПа. Раствор $w = 0,25$, молотый клинкер Штрамберг 600 м²/кг + лигнисульфонат натрия + NaHCO_3 . Сканирующий микроскоп.
- Рис. 3. Поверхность излома раствора после 24 часов гидратации, прочность на сжатие 67 МПа. Раствор $w = 0,25$, молотый клинкер Штрамберг 670 м²/кг + лигнисульфонат натрия + NaHCO_3 . Сканирующий микроскоп.
- Рис. 4. Поверхность излома раствора после 3 лет гидратации, прочность на сжатие 200 МПа. Раствор $w = 0,25$, молотый клинкер Штрамберг 670 м²/кг + лигнисульфонат натрия + NaHCO_3 . Сканирующий микроскоп.
- Рис. 5. Деталь пробы, приводимой на рис. 4.
- Рис. 6. Поверхность излома раствора после трех лет гидратации, прочность на сжатие 90 МПа. Раствор $w = 0,35$, портландцемент Штрамберг PC 400.
- Рис. 7. Поверхность излома раствора после 3 лет гидратации, прочность на сжатие 90 МПа. Раствор $w = 0,35$, портландцемент Штрамберг PC 400.
- Рис. 8. РТГ дифракционная запись (часть) застывшего раствора после 3 лет гидратации. Раствор $w = 0,25$, молотый клинкер Штрамберг 670 м²/кг + лигнисульфонат натрия + NaHCO_3 . К... кальцит, А... алит, В... белит, СН... $\text{Ca}(\text{OH})_2$, НА... C_2AH_x , С₄АН_x.
- Рис. 9. Поверхность излома раствора после 3 лет гидратации, прочность на сжатие 200 МПа. Раствор $w = 0,25$, молотый клинкер Штрамберг 670 м²/кг + лигнисульфонат натрия + NaHCO_3 . X... негидратированный клинкер, О... C—H—S фаза.

THE MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF HARDENED PASTES OF GYPSUM-FREE CEMENTS

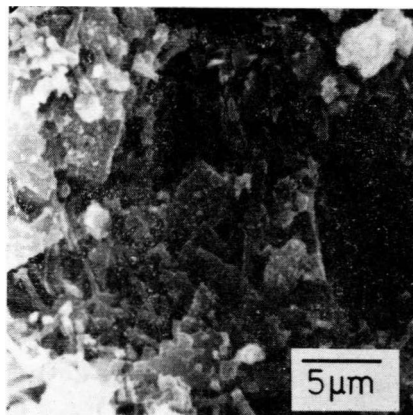
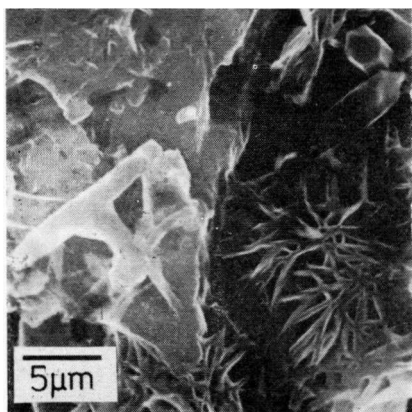
František Škvára, Bořivoj Zbuzek

Joint Laboratory for the Chemistry and Technology of Silicates, Czechoslovak Academy of Sciences and Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague

Gypsum-free cements represent a system based on ground cement clinker with a specific surface area of 250–900 m² kg⁻¹, where gypsum as a setting regulator is replaced by a lignine derivative (or sulphonated polyphenolate) and an alkali carbonate (or another alkali salt). Chemical and phase composition of hardened pastes of gypsum-free cements ($w = 0.20\text{--}0.25$) is close to the composition of hardened pastes of Portland cements. Hardened pastes of gypsum-free cements after 1 to 3 hours, when they attain compressive strengths of 1–9 MPa, are composed of crystalline and amorphous formations with the ratios C/S of 1 to 5 and C/A of 10 to 50. In the course of 12 to 24 hours a dense structure is developed, the morphological character of which does not undergo any further change, even though the strength further increases. This dense structure was not found to contain the crystalline formations typical for hardened Portland cement pastes (portlandite, ettringite). The hardened pastes of gypsum-free cements contain smaller amounts of Ca(OH)₂ compared to Portland cement.

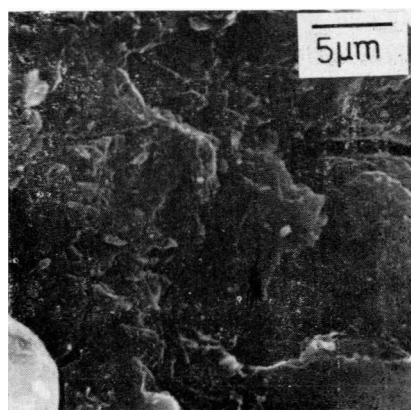
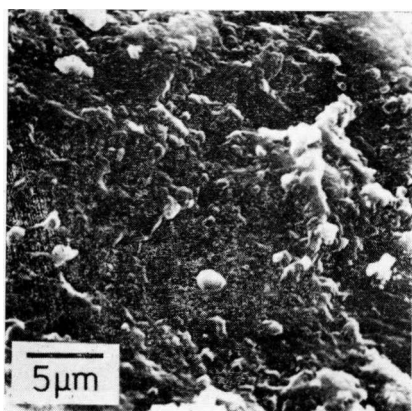
The C—S—H phase of gypsum-free cement specimens with a specific surface area of 600–700 m² kg⁻¹ hydrated for 3 years and attaining compressive strength of 150–210 MPa was found to have the value $C/S = 2.7 \pm 0.1$ (by direct EDAX analysis). In addition to C₃AH₆ hydroaluminate, there was C₄AH_x and C₂AH_x resulting from the effects of lignine sulphonate on the hydration of aluminates. The main component of the binding products in hardened pastes of gypsum-free cements are high-lime hydrosilicates of the type C₂SH₂ intergrown by very fine Ca(OH)₂ and highly dispersed hydroaluminates. The hardened pastes were also found to contain non-hydrated clinker particles units of microns and larger in size even when the original cement had a large specific area. The absence of crystalline formations typical for hardened Portland cement pastes and the high degree of density and dispersion of all the hydration products, combined with the effect of the lower water ratio are the main cause of the high strengths achieved with gypsum-free cements.

- Fig. 1. Fracture surface of a paste after 2 hours of setting, compressive strength 9 MPa. Paste $w = 0.25$, ground Hranice clinker 560 m² kg⁻¹ + sulphonated polyphenolate + Na₂CO₃. Scanning microscope.
- Fig. 2. Fracture surface of a paste after 2 hours of setting, compressive strength 3 MPa. Paste $w = 0.25$, ground Štrambersk clinker 600 m² kg⁻¹ + sodium lignosulphonate + NaHCO₃. Scanning microscope.
- Fig. 3. Fracture surface of a paste after 24 hours of hydration, compressive strength 67 MPa. Paste $w = 0.25$, ground Štrambersk clinker 670 m² kg⁻¹ + sodium lignosulphonate + NaHCO₃. Scanning microscope.
- Fig. 4. Fracture surface of a paste after 3 years of hydration, compressive strength 200 MPa. Paste $w = 0.25$, ground Štrambersk clinker 670 m² kg⁻¹ + sodium lignosulphonate + NaHCO₃. Scanning microscope.
- Fig. 5. A detail of the sample shown in Fig. 4.
- Fig. 6. Fracture surface of a paste after 3 years of hydration, compressive strength 90 MPa. Paste $w = 0.35$, Portland cement Štrambersk PC 400.
- Fig. 7. Fracture surface of a paste after 3 years of hydration, compressive strength 90 MPa. Paste $w = 0.35$, Portland cement Štrambersk Pc 400.
- Fig. 8. X-ray diffraction pattern (partial) of hardened paste after 3 years of hydration. Paste $w = 0.25$, ground Štrambersk clinker 670 m² kg⁻¹ + sodium lignosulphonate + NaHCO₃. K = calcite, A = alite, B = belite, CH = Ca(OH)₂, HA = C₂AH_x, C₄AH_x.
- Fig. 9. Fracture surface of a paste after 3 years of hydration, compressive strength 200 MPa. Paste $w = 0.25$, ground Štrambersk clinker 670 m² kg⁻¹ + sodium lignosulphonate + NaHCO₃. X = non-hydrated clinker, 0 = C—S—H phase.



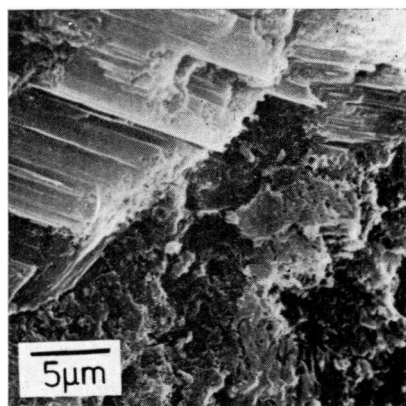
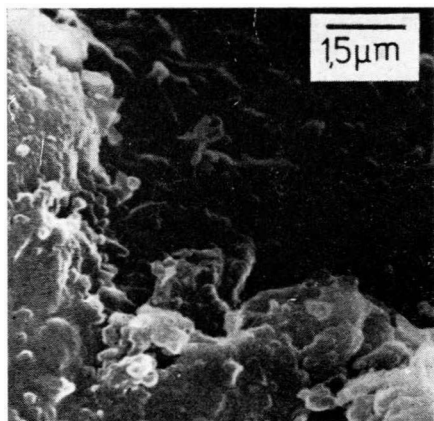
Obr. 1. Lomová plocha kaše po 2 hodinách od zatuhnutí, pevnost v tlaku 9 MPa. Kaše $w = 0,25$, umletý slínek Hranice $560 \text{ m}^2/\text{kg}$ + sulfonovaný polyfenolát + Na_2CO_3 . Rastrovací mikroskop.

Obr. 2. Lomová plocha kaše po 2 hodinách od zatuhnutí, pevnost v tlaku 3 MPa. Kaše $w = 0,25$, umletý slínek Štramberk $600 \text{ m}^2/\text{kg}$ + ligninsulfonát sodný + NaHCO_3 . Rastrovací mikroskop.



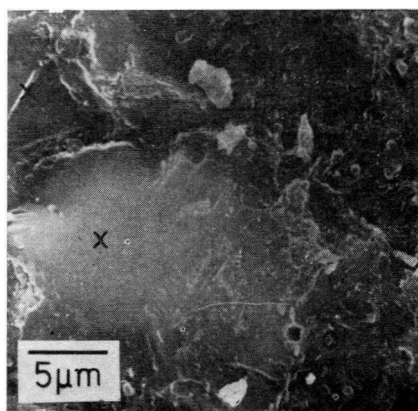
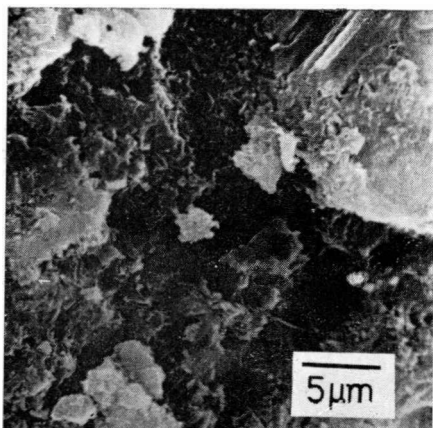
Obr. 3. Lomová plocha kaše po 24 hodinách hydratace, pevnost v tlaku 67 MPa. Kaše $w = 0,25$, umletý slínek Štramberk $670 \text{ m}^2/\text{kg}$ + ligninsulfonát sodný + NaHCO_3 . Rastrovací mikroskop.

Obr. 4. Lomová plocha kaše po 3 letech hydratace, pevnost v tlaku 200 MPa. Kaše $w = 0,25$, umletý slínek Štramberk $670 \text{ m}^2/\text{kg}$ + ligninsulfonát sodný + NaHCO_3 . Rastrovací mikroskop.



Obr. 5. Detail vzorku uvedeného na obr. 4.

●obr. 6. Lomová plocha kaše po 3 letech hydratace, pevnost v tlaku 90 MPa. Kaše $w = 0,35$, portlandský cement Štramberk PC 400.



Obr. 7. Lomová plocha kaše po 3 letech hydratace, pevnost v tlaku 90 MPa. Kaše $w = 0,35$, portlandský cement Štramberk PC 400.

Obr. 9. Lomová plocha kaše po 3 letech hydratace, pevnost v tlaku 200 MPa. Kaše $w = 0,25$, umletý slínek Štramberk 670 m^2/kg + lignínsulfonát sodný + $NaHCO_3$. X = nezhydratovaný slínek, O = C—S—H fáze.