

EXPANZE PORTLANDITU PŘI TVRDNUТИ BEZSÁDROVCOVÝCH PORTLANDSKÝCH CEMENTŮ

FRANTIŠEK ŠKVÁRA, JAROSLAV BARTÁK, BOŘIVOJ ZBUZEK

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

Došlo 11. 1. 1983

Přidavkem plastifikátoru se zpomalujícími účinky (např. ligninsulfonanu a sody) lze ovlivňovat počátek hydratačních pochodů suspenzí umletého portlandského slínku (bezsádrovcového cementu). U bezsádrovcových cementů s měrným povrchem 250 až 450 m²/kg prodlužování počátku tuhnutí, zejména zvyšováním koncentrace plastifikátoru, vyvolává expanzní objemové změny, které se projevují škodlivě poklesem pevnosti již po 2 až 7 dnech. Expanzi lze čelit snížením poměru plastifikátoru: Na₂CO₃ nebo urychlením hydratačního procesu zvýšením teploty, případně zvýšením měrného povrchu cementu. Lze se domnívat, že přičinou expanze je růst krystalů portlanditu.

ÚVOD

Bezsádrovcový portlandský cement [1, 2] představuje pojivo, které je založeno na umletém slínku portlandského cementu a kde je sádrovec nahrazen jiným regulačním systémem. Tímto systémem je kombinace plastifikátoru (ligninsulfonan, sulfonovaný lignin, sulfonovaný polyfenolát) a soli alkalického kovu (uhličitan, hydrogenuhličitan, křemičitan). Tento cement se odlišuje od stávajícího portlandského cementu možností zpracování při nízkém vodním součiniteli, vysokými krátkodobými a dlouhodobými pevnostmi, schopností tuhnutí a tvrdnutí při nízkých a záporných teplotách, rychlým nárůstem pevnosti při krátkodobém nebo nízkém zvýšení okolní teploty, vysokou odolností vůči působení agresivního prostředí (kyseliny, soli) a dále schopností odolávat vysokým teplotám. Tyto vlastnosti jsou v kvantitativní míře závislé na velikosti měrného povrchu umletého slínku a na koncentraci plastifikátoru a alkalické soli.

V našich pracích [1, 2] byla věnována pozornost bezsádrovcovému cementu v širokém rozsahu měrných povrhů od 250 do 1000 m²/kg. Při studiu bezsádrovcového cementu s měrným povrchem 250 až 450 m²/kg byla zjištěna nejen možnost zpracování při nízkém vodním součiniteli, ale i rychlejší nárůst pevnosti po proteplení než u stávajícího portlandského cementu se stejným měrným povrchem. V některých případech byl však nalezen pokles pevnosti při tvrdnutí kaší, malt i betonů připravených z tohoto cementu. Tento pokles pevnosti byl doprovázen expanzními objemovými změnami, které vedly často k úplné destrukci zkušebních těles.

Jevu expanze při tvrdnutí bezsádrovcového cementu byla věnována naše práce a zjištěné výsledky spolu s pravděpodobným vysvětlením jsou předmětem následujícího sdělení.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Vzorky cementů s měrným povrchem 250 až 700 m²/kg byly připraveny mletím slínků za nepřítomnosti sádrovce. Při mletí na měrný povrch 500 až 700 m²/kg byl použit ligninsulfonan sodný (bez monosacharidů) jako mlecí přísada v množství

0,3 % hmot. V této práci byly použity slínky z čs. cementáren Hranice, Lochkov a Maloměřice. Chemické složení slínek je uvedeno v tabulce I.

Tabulka I
Chemické složení slínek (% hmotnostní)

	Hranice	Lochkov	Maloměřice
SiO ₂	20,0	21,4	20,8
CaO	62,2	65,1	63,5
Al ₂ O ₃	5,8	5,7	4,7
Fe ₂ O ₃	3,7	2,4	4,5
MgO	2,9	1,9	2,9
SO ₃	0,17	1,05	0,16
Na ₂ O + K ₂ O	0,81	0,85	0,91
volné CaO	0,4	1,0	0,83

Cementové kaše byly připravovány tak, že k umletému slínu byl přimíchán za sucha plastifikátor (viz dále) a v záměsové vodě byl rozpuštěn Na₂CO₃. Kaše měly vizuálně tekutý charakter ($w = 0,21$ až $0,27$). Jako plastifikátory s různým zpomalujícím účinkem byly použity: ligninsulfonan sodný (obsahuje méně než 0,2 % doprovodných monosacharidů), ligninsulfonany vápenaté (obsah doprovodných monosacharidů až 32 %, počítáno na sušinu), sodné soli sulfonovaných ligninů (obsah monosacharidů prakticky nulový). Dále byl použit jako plastifikátor se zpomalujícími účinky sulfonovaný polyfenolát [4, 5] (Kortan FM). Jako doplňující látka se silným zpomalujícím účinkem byl použit glukoheptonát sodný resp. jeho lakton, který byl rovněž přidáván do záměsové vody. Koncentrace Na₂CO₃ a plastifikátorů v kaších a maltách byla měněna v rozmezí 0,2 až 2 % hmot. (vztaženo na hmotnost cementu).

Dále byly připraveny malty (1 : 3) s dobrou zpracovatelností při $w = 0,33$ až 0,36. Připravená tělesa kaší (2.2.2 cm) a malt (4.4.16 cm) byla po přípravě uložena 24 hodin v prostředí nasycené vodní páry, poté do 28. dne ve vodě a po 28. dni na vzduchu při 35 až 45 % relativní vlhkosti. Některá tělesa kaší a malt byla uložena po přípravě do 28. dne v prostředí nasycené vodní páry a pak uložena na vzduchu. Část maltových těles byla po uložení podrobena proteplovacímu procesu (90 minut pára 100 °C). V intervalech 2 hodiny (v některých případech i 1 a 4 hodiny), 1 den, 28 a 180 dní od zatuhnutí byla u vzorků kaší resp. malt stanovena pevnost v tlaku. Některé vzorky byly sledovány až 3 roky. Objemové změny byly posuzovány v této etapě převážně vizuálně (vznik trhlin na povrchu těles) a dále metodikou popsanou v [8]. V tabulkách II až VI je počátek expanze uveden v počtu dní od přípravy kaše, kdy se objevily viditelné trhliny na zkušebních tělesech.

Kromě uvedených mechanických vlastností byla sledována mikrostruktura cementových kaší resp. malt rastrovacím mikroskopem. Složení produktů hydratace bylo sledováno RTG analýzou a dále lokální analýzou EDAX. Při analýze pomocí EDAX (stanovení poměru C/S a C/A) byl použit postup popsaný v dřívější práci [6]. Vzorky pro mikroskopii, RTG a EDAX byly po 7 resp. 28 dnech hydratace promyty acetonom a sušeny ve vakuu.

Expanze portlanditu při tvrdnutí bezsádrovcových porlandských cementů

Tabulka II

Vlastnosti cementových kaší, $w = 0,27$. Umletý slínec Hranice + 1,2% Na_2CO_3 + 1% ligninsulfonanu vápenatého s doprovodnými monosacharidy

Měrný povrch m ² /kg	Obsah doprov. monosach.	Počátek tuhnutí (min)	Počátek expanze (dny)	Pevnost v tlaku (MPa)				
				2 hod	1 den	7 dní	28 dní	180 dní
300	31,7	> 360	—	1,5	0,6	rozpad vzorků	92,6	101,4
	10,3	> 360	2	1,2	0,5			
	7,4	150	—	1,4	5,5			
400	31,7	> 360	4	1,2	0,6	rozpad vzorků	95,2	101,3
	10,3	120	—	2,1	10,5			
	7,4	100	—	1,9	20,1			
520	31,7	> 360	—	1,0	1,5	2,0	118,4	120,0
	10,3	120	—	4,2	4,2			
	7,4	70	—	5,0	31,4			
720	31,7	> 360	—	4,8	7,0	12,0	103,8	118,6
	10,3	90	—	5,1	56,2			
	7,4	60	—	5,8	55,7			

Pozn.

Pevnost v tlaku po 3 letech: * 2,7 MPa

** 20 MPa

Tabulka III

Vlastnosti cementových kaší, $w = 0,27$. Umletý slínec Hranice (400 m²/kg) + 1% Na_2CO_3 + 1,5% ligninsulfonanu sodného (bez doprovodných monosacharidů) + glukohetonát sodný

Koncentrace glukohetonátu (%)	Počátek tuhnutí (min)	Počátek expanze (dny)	Pevnost v tlaku (MPa)			180 dní
			1 den	7 dní	28 dní	
0	15	—	19,2	70,4	94,8	112,1
0,1	90	—	18,7	68,7	95,4	122,0
0,25	200	4	0,6	rozpad vzorků		
0,5	> 360	2	0,5	rozpad vzorků		

Tabulka IV

Vlastnosti cementových kaší, $w = 0,27$. Umletý slínec Hranice (400 m²/kg) + 1,2% Na_2CO_3 + ligninsulfonan vápenatý (7,2% doprovodných monosacharidů)

Obsah ligninsulfonanu (%)	Počátek tuhnutí (min)	Počátek expanze (dny)	Pevnost v tlaku (MPa)		
			1 den	7 dní	28 dní
0,5	70	—	9	70,7	103,5
1,0	135	—	8	69,2	97,5
1,5	360	2	0,6	rozpad vzorků	

Tabulka V

Vlastnosti cementových kaší, $w = 0,26$. Umletý slínek Maloměřice ($270 \text{ m}^2/\text{kg}$) + Na_2CO_3 + sulfonovaný polyfenolát (SF)

Konzentrace přísad (%)	Počátek tuhnutí (min)	Počátek expanze (dny)	Pevnost v tlaku (MPa)		
			1 den	7 dní	28 dní
0,4 Na_2CO_3 + 0,25 SF	90	—	2,4	32,1	89,2
0,4 Na_2CO_3 + 0,25 SF	200	4	0,4	rozpad vzorků	
1,2 Na_2CO_3 + 0,25 SF	180	—	1,2	10,4	70,2

Tabulka VI

Vlastnosti cementových kaší. Umletý Slínek Lochkov + Na_2CO_3 + sulfonovaný polyfenolát (SF)

Měrný povrch (m^2/kg)	w	Konzentrace přísad (%)	Počátek tuhnutí (min)	Počátek expanze (dny)	Pevnost v tlaku (MPa)				
					2 hod	1 den	7 dní	28 dní	180 dní
300	0,21	0,6 Na_2CO_3 + 0,8 SF	30	2	0,5	10,2	30,5	43,5	61,5 expanzní trhliny
300	0,21	0,8 Na_2CO_3 + 0,6 SF	45	—	1,0	33,0	74,5	98,0	99,0
520	0,23	0,6 Na_2CO_3 + 0,8 SF	15	—	3,1	46,0	62,0	83,0	94,2
520	0,21	1 Na_2CO_3 + 0,4 SF	20	—	10,8*	81,7	93,3	116,8	—

* Pozn. Pevnost v tlaku po 1 hodině 3,9 MPa
po 4 hodinách 31,5 MPa

VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

Průběh tuhnutí a tvrdnutí kaší a malt z bezsádrovcového cementu je odlišný od tuhnutí a tvrdnutí portlandského cementu [1]. Kaše resp. malty připravené z bezsádrovcového cementu po periodě zpracovatelnosti rychle tuhnou, kdy prakticky splývá počátek a doba tuhnutí. Zatuhlé cementové kaše resp. malty dosahují ve velmi krátké době hodnot pevnosti v tlaku 0,5 až 5 (i více) MPa v závislosti na měrném povrchu cementu a koncentraci přísad. Po zatuhnutí následuje prodleva ve vývoji pevnosti, která trvá 2 až 15 hodin. Trvání této prodlevy je opět závislé na měrném povrchu a na koncentraci přísad. Po této prodlevě následuje rychlý vzestup pevnosti. Pevnosti po 24 hodinách resp. po 3 a 7 dnech jsou také ovlivnitelné velikostí měrného povrchu cementu a koncentrací přísad. Růst pevností pak pokračuje v dalších časových periodách (28 resp. 180 dní).

Počátek tuhnutí kaší resp. malt z bezsádrovcového cementu lze ovlivnit koncentrací plastifikátoru a soli alkalického kovu např. ligninsulfonanu + Na_2CO_3 . V některých případech nepostačuje regulační účinek systému ligninsulfonan +

Na_2CO_3 a pak je možné tento systém doplnit další složkou [3], kterou mohou být soli organických hydroxikyselin (vínan), monosacharidy a jejich deriváty, estery kyseliny křemičité, fosforečnany a další.

Při prodlužování počátku tuhnutí bezsádrovcového cementu zvýšením koncentrace ligninsulfonanu, sulfonovaného polyfenolátu nebo doplňujících zpomalovačů tuhnutí (vínan, monosacharidy) nad určitou hodnotu (u kaší většinou nad 3 až 6 hodin) nedochází po zatuhnutí ke zvyšování pevnosti. Počáteční prodleva ve vývoji pevnosti v těchto případech může trvat i několik dní (nízké pevnosti po 3 až 14 dnech). Při našich experimentech byly nalezeny případy, kdy počáteční pevnosti zůstaly prakticky beze změny i v období 3 let (a to i u bezsádrovcového cementu s měrným povrchem přes $700 \text{ m}^2/\text{kg}$), viz tabulka II.

U bezsádrovcového cementu s měrným povrchem 250 až $450 \text{ m}^2/\text{kg}$ vyvolávalo prodlužování počátku tuhnutí nad určitou mez (u kaší většinou opět nad 3 až 6 hodin) nejen zpomalení počátečního nárůstu pevností, ale i expazní objemové změny. Expanzní objemové změny (trhliny na povrchu zkušebních těles) se projevovaly již 2. až 7. den po zatuhnutí kaší resp. malt a vedly často k úplné destrukci zkušebních těles. Tyto výsledky jsou dokumentovány v tabulkách II až VI.

Vznik expazních změn byl spján především s vyšší koncentrací plastifikátoru se zpomalujícím účinkem (ligninsulfonan). Rovněž zvyšování koncentrace doprovodných monosacharidů nebo glukoheptonátu vyvolávalo možnost škodlivé expenze. Vliv plastifikátoru se zpomalujícím účinkem se projevoval analogicky jako účinek ligninsulfonanu s doprovodnými monosacharidy. Použití sulfonovaných ligninů vyvolávalo škodlivou expanzi jen u bezsádrovcových cementů s měrným povrchem menším než $300 \text{ m}^2/\text{kg}$. Dále bylo zjištěno, že při snížení koncentrace Na_2CO_3 pod hodnotu 0,2 až 0,5 % hmotn. se značně zvyšovala možnost škodlivé expenze.

Expanzní objemové změny u zkušebních těles byly zaznamenány převážně při vodním uložení a při uložení v nasycené vodní páře (při stejném receptuře) k těmto změnám nedocházelo a vývoj pevností nebyl anomální. Rovněž byla zjištěna podstatně menší četnost výskytu škodlivých expazních změn u malt ve srovnání s kašemi.

Z experimentů dále vyplývá, že konkrétní koncentrace plastifikátoru se zpomalujícím účinkem (resp. monosacharidu aj.) a Na_2CO_3 je do určité míry závislá na lokalitě použitého slínku a je nutno ji stanovit experimentálně.

Měřením objemových změn bylo zjištěno, že při absenci viditelné škodlivé expenze (trhliny) a při „normálním“ průběhu nárůstu pevností byly tyto změny v souladu s dříve publikovanými výsledky objemových změn při tvrdnutí bezsádrovcových cementů [8].

Výskyt expazních objemových změn v zatuhlých kaších a maltách při nepříznivém poměru plastifikátoru a Na_2CO_3 byl zaznamenán u bezsádrovcového cementu s měrným povrchem vyšším než $450 \text{ m}^2/\text{kg}$ jen výjimečně.

Vývoj expazních změn lze zamezit především snížením koncentrace plastifikátoru se zpomalujícími účinky nebo doplňujících zpomalovačů tuhnutí. Škodlivé expanzi lze také čelit zvýšením koncentrace Na_2CO_3 . Efekt vlivu zvýšení koncentrace Na_2CO_3 byl potvrzen také při experimentech s betony z bezsádrovcových cementů s měrným povrchem $270 \text{ m}^2/\text{kg}$ (slínek Maloměřice) [7]. Při chybém zpracování zámeši (obsah Na_2CO_3 byl nižší než 0,2 % hmot.) došlo ke škodlivé expanzi betonů během několika dnů. Tato expazna vedla k úplnému rozpadu zkušebních těles. Při zvýšení obsahu Na_2CO_3 byl průběh tvrdnutí normální a 3denní pevnost v tlaku u těchto betonů byly až 30 MPa [7].

Vývoj škodlivé expanze lze zamezit také proteplením, kdy po proteplení nebyly zjištěny expanzní objemové změny (i při předávkování plastifikátoru).

V další fázi byla pozornost soustředěna na složení hydratačních produktů v kaších a maltách, kde došlo ke škodlivé expanzi. Z RTG analýz vyplývá, že vzorky (po expanzi) poskytují obraz složení, který je analogický složení hydratovaného cementu. Kromě difrakcí základních slínkových minerálů byly nalezeny difrakce $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dále pak slabé difrakce hydroaluminátů (C_4AH_x , C_2AH_x , C_3AH_x a $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{12}$). Kromě těchto difrakcí byly nalezeny difrakce kalcitu. Přítomnost fáze C—S—H byla diskutabilní. Tento obraz složení byl prakticky stejný pro vzorky po 7 dnech hydratace (cca 5 dní expanze) a po 28 dnech (cca 25 dní expanze).

Při studiu mikrostruktury lomových ploch expandovaných kaší bylo zjištěno, že k expanzi dochází v celém objemu vzorků a expanze není vázána na určitou lokalitu, jak by tomu bylo v případě expanze další hydratací volného CaO.

Na lomových plochách vzorků kaší expandovaných po 7 dnech hydratace (cca 5 dní expanze) byly nalezeny krystalové útvary mezi zrnami nezhydratovaného slínku a nebyl nalezen vývoj charakteristické jednolité fáze C—S—H, která vzniká u bezsádrovcových cementů bez rozdílu měrného povrchu [6]. Typický charakter struktury expandované kaše je uveden na obr. 1 a 2. Při přímé lokální analýze EDAX těchto krystalových útvarů byl zjištěn poměr C/S v rozmezí 9 až 19 a poměr $C/A \gg 10$.

Ve vzorcích kaší po 28 dnech hydratace (cca 25 dní expanze) byly nalezeny dále útvary, jejichž charakter je vidět na obr. 3 až 6. Na těchto obrázcích jsou vidět zrna slínku pokrytá sférolitickými útvary, dále pak vláknité útvary a sférolity „navlečené“ na vláknech. V rámci možností a přesnosti lokální analýzy EDAX byla provedena alespoň přibližná analýza těchto útvarů. Ve vrstvě pokrývající zrna slínku (obr. 4) byl nalezen poměr C/S i $C/A > 10$, ve vláknech (obr. 3) pak poměr C/S cca 6 a poměr $C/A \gg 10$. Ve sférolitických útvarech (obr. 5) byl nalezen poměr $C/A \gg 10$. Sí nebyl v rámci přesnosti EDAX identifikován.

Z výsledků získaných RTG a lokální analýzou EDAX vyplývá, že produktem hydratace u expandujících vzorků je převážně portlandit, který je prostoupený hydroalumináty.

Ze získaných výsledků lze soudit, že příčinou expanze je růst krystalu portlanditu, kdy vznik zpevňující fáze C—S—H je prakticky potlačen. Málo pravděpodobný je výklad expanze jako důsledek hydratace volného CaO v C_3S , vzhledem k tomu, že expanze se projevuje již po 2 až 7 dnech po zatuhnutí kaší resp. malt.

Změna v průběhu hydratace u bezsádrovcového cementu s měrným povrchem menším než $450 \text{ m}^2/\text{kg}$ při prodloužení počátku tuhnutí (zejména při vysoké koncentraci plastifikátoru se zpomalujícím účinkem) je dána tím, že dochází k nevratné adsorpce plastifikátoru na povrchu silikátů, zejména C_3S . Tím může být úplně zastavena hydratace silikátů, zejména je-li přítomna další látka se zpožďujícím účinkem (monosacharidy, glukohetonát), jak upozornil již Young [9]. U bezsádrovcového cementu s nízkým měrným povrchem dochází v těchto případech k zabránění nukleace fáze C—S—H. Nicméně vzniká $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a rostou krystaly portlanditu (vedle hydroaluminátů). Pravděpodobně se projevuje výrazný vliv mechanismu „přes roztok“, který vede k dalšímu růstu krystalů portlanditu a ke škodlivé expanzi.

Při proteplení nebo zvýšení obsahu Na_2CO_3 je efekt nevratné adsorpce na povrchu silikátů pravděpodobně potlačen a hydratace probíhá za vzniku C—S—H

fáze. Při zvýšení hodnoty měrného povrchu cementu nad určitou hodnotu (cca 450 m²/kg) je pravděpodobně efekt nevratné adsorpce překonán vyšší nukleační schopností cementu jako důsledek jeho vyšší jemnosti. Omezení vzniku škodlivé expanze u malt je dáno pravděpodobně nukleační schopností zrn písku (SiO₂), jež napomáhá ke vzniku C—S—H fáze.

Expanze při tvrdnutí kaší a malt z bezsádrovcového cementu při nepříznivém poměru přísad, které nahrazují sádrovec, je v souladu s klasickou teorií hydratace maltovin školy P. A. Rebindéra [10]. Podle této teorie je vývoj struktury během tvrdnutí maltovin doprovázen vznikem vnitřních napětí, která vznikají následkem orientovaného růstu krystalů hydratačních produktů, jak bylo ukázáno např. u CaSO₄ · 1/2 H₂O a C₃A [10]. Tato napětí vyvolávají pak rozrušování struktury. Jestliže rozrušování struktury není kompenzováno vytvářením dalších kontaktů ve struktuře, dochází ke snížení pevnosti během tvrdnutí nebo dokonce k její úplné destrukci expanzí. Efekt expanze byl pozorován Kontorovičem, Segalovou a Rebindérem [11] velmi zřetelně při hydrataci CaO za přítomnosti sulfitového výluhu a sacharózy. Při zvýšení obsahu ligninsulfonanu nad určitou hranici byl jimi nalezen pokles pevnosti, který byl doprovázen silným expanzním efektem.

ZÁVĚR

Počátek tuhnutí kaší a malt z bezsádrovcového cementu s měrným povrchem 250 až 450 m²/kg nelze prodlužovat zejména libovolně kombinací přísad, které nahrazují regulační účinek sádrovce. Zvyšování koncentrace plastifikátoru se zpomalujícími účinky (a dalších zpomalovačů), který je přidáván do kaší a malt s cílem dalšího prodlužování počátku tuhnutí, je spojeno s poklesem pevnosti a s rizikem expanzních objemových změn. Toto riziko dále vzrůstá při snížení koncentrace Na₂CO₃ pod hranici 0,2 až 0,5 % hmot. cementu. Při násilném prodloužení počátku tuhnutí kaší a malt z bezsádrovcového cementu s měrným povrchem 250 až 450 m²/kg a při následujícím tvrdnutí při obyčejné teplotě lze očekávat velmi nízké pevnosti a případně i expanzní objemové změny. Škodlivé expanzi lze čelit zvýšením měrného povrchu cementu, snížením koncentrace plastifikátoru se zpomalujícími účinky (nebo doplňujícími zpomalovače), zvýšením koncentrace Na₂CO₃ nebo proteplením.

Přičinou expanze je pravděpodobně růst krystalů portlanditu, kdy vznik zpevňující fáze C—S—H je prakticky zamezen. Efekt takové expanze Ca(OH)₂ v zatuhlych cementových kaších nebyl dosud popsán a je určitým příspěvkem pro popis hydratace bezsádrovcového cementu. Výzkumu jevu expanze a možnostem vzniku krystalických fází při hydrataci bezsádrovcového cementu bude věnována další pozornost.

Literatura

- [1] Škvára F., Zadák Z., Kolář K., Novotný J.: Silikáty 25, 251 (1981).
- [2] Škvára F., Zbuzeck B.: TIZ Fachberichte 104, 823 (1980).
- [3] Škvára F.: Portlandský cement bez sádrovce s regulovaným počátkem tuhnutí (bude publikováno).
- [4] Škvára F., Zadák Z., Kolář K., Novotný J.: aut. osv. č. 208 037.
- [5] Škvára F., Kolář K., Zadák Z., Friml Z., Novotný J.: přihlášky vynálezů PV 6325/80, PV 6326/80.
- [6] Škvára F., Zbuzeck B.: Silikáty (v tisku č. 2., 1983).
- [7] Novák V.: soukromé sdělení (Katedra betonu, Fakulta stavební ČVUT Praha).

- [8] Škvára F., Kolář K., Novotný J., Zadák Z.: *Cem. Concr. Res.* 10, 253 (1980).
- [9] Young J. F.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 52, 44 (1969).
- [10] Sborník „Fyziko-chimická mechanika disperznych struktur“, red. P. A. Rebindér. Nauka, Moskva 1966.
- [11] Kontorovič S. I., Segalova E. E., Rebindér P. A.: *Koll. Žurnal* 22, 195 (1960).

РАСШИРЕНИЕ ПОРТЛАНДИТА ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ БЕЗГИПСОВЫХ ПОРТЛАНДСКИХ ЦЕМЕНТОВ

Франтишек Шквара, Ярослав Бартак, Боржитой Збузек

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

Комбинацией пластификатора (лигнинсульфонат, сульфонированный лигнин, сульфонированный полифенолят) и соли щелочного металла (карбонат, гидрокарбонат, силикат), которые заменяют регуляционное действие гипса, можно оказывать влияние на свойства суспензий молотого портландского клинкера (безгипсовый портландский цемент).

Повышение концентрации пластификатора с замедляющим действием при обработке безгипсовых цементов с удельной поверхностью 250—450 м²/кг вызывает увеличение начала затвердевания, но связано с понижением прочности и риском изменений объема относительно расширения. Данное расширение, появляющееся после 2—7 дней после затвердевания теста и растворов, доходит даже до распада испытательных тел. Далее риск расширения растет при понижении содержания Na₂CO₃ в пределах 0,2—0,5 %. При насильственном увеличении начала затвердевания тест и растворов из безгипсовых цементов с удельной поверхностью 250—450 м²/кг и при последующем затвердевании при обычной температуре можно ожидать весьма низкую прочность или даже вредные изменения, вызванные расширением. Влияние вредного расширения практически не проявляется у безгипсовых цементов с удельной поверхностью выше приблизительно 450 м²/кг. Расширение можно предотвратить понижением концентрации пластификатора с замедляющим действием или применением других замедлителей затвердевания (моносахариды, глюкогептонат), повышением концентрации Na₃CO₃ или пропаркой. Причиной вероятно является рост кристаллов портландита (идентификация РТГ, ЭДАКС), когда упрочняющая фаза C—S—Н практически исключается. Механизм гидратации при высокой концентрации пластификатора с замедляющим действием вероятно переходит в механизм „через раствор“.

Рис. 1. Поверхность излома расширяющегося теста безгипсового цемента (удельная поверхность 300 м²/кг) после 7 дней гидратации, w = 0,27. Сканирующий микроскоп.

Рис. 2. Деталь поверхности излома расширяющегося безгипсового цемента после 7 дней гидратации. Сканирующий микроскоп.

Рис. 3. Поверхность излома расширяющегося теста безгипсового цемента (удельная поверхность 300 м²/кг) после 28 дней гидратации, w = 0,27. Сканирующий микроскоп. Анализ ЭДАКС: кристаллические формы — точка 1 ... C/S и C/A > 10, волокнистые формы — поверхность 2 ... C/S > 10, C/A около 5,9.

Рис. 4. Деталь поверхности излома расширяющегося теста безгипсового цемента (удельная поверхность 300 м²/кг) после 28 дней гидратации, w = 0,27. Сканирующий микроскоп. Анализ ЭДАКС: точки 1 и 2 ... C/S и C/A > 10.

Рис. 5. Детали волокнистых и сферолитических форм в расширяющемся тесте безгипсового цемента (удельная поверхность 300 м²/кг) после 28 дней гидратации, w = 0,27. Сканирующий микроскоп. Анализ ЭДАКС: сферолитическая форма — точка 1 ... C/A > 10. Si практически отсутствует.

Рис. 6. Деталь сферолитической формы. Сканирующий микроскоп.

**EXPANSION OF PORTLANDITE IN THE COURSE OF HARDENING OF
GYPSUM-FREE PORTLAND CEMENTS**

František Škvára, Jaroslav Barták, Bořivoj Zbuzek

*Joint Laboratory for the Chemistry and Technology of Silicates
Czechoslovak Academy of Sciences and Institute of Chemical Technology
166 28 Prague 6*

By means of a combination of plasticizer (ligninsulfonate, sulphonated lignine, sulfonated polyphenolate) with an alkali metal salt (carbonate, bicarbonate, silicate) which substitute the regulating effect of gypsum, it is possible to influence the properties of ground Portland clinker pastes (gypsum-free Portland cement).

Increasing the concentration of a plasticizer with a retarding effect in the processing of gypsum-free cements with a specific surface area of 250 to 450 m²/kg leads to retarded setting but likewise to reduced strengths and to possible expansive changes in volume. This expansion, which appears within 2 to 7 days after setting of pastes and mortars, may even result in disintegration of the test specimens. This expansion risk further increases when decreasing the Na₂CO₃ content below the limit of 0.2 to 0.5 %. Forceful retarding of the initial set of pastes and mortars with gypsum-free cements having a specific surface area of 250 to 450 m²/kg and subsequent hardening at room temperature may produce very low strengths and possibly also harmful expansive changes in volume. The effect of harmful expansion does not virtually arise with gypsum-free cements having a specific surface larger than about 450 m²/kg. The expansion can be eliminated above all by decreasing the concentration of the retarding plasticizer or other setting retarders (monosaccharides, glucoheptonate), by raising the Na₂CO₃ concentration or by thermal curing. The undesirable effects are probably due to a growth of portlandite crystals (identified by X-ray and EDAX), where the formation of the strengthening C—S—H phase is virtually inhibited. The hydration mechanism at a high retarding plasticizer concentration is probably converted to the „via solution“ mechanism.

Fig. 1. Fracture surface of an expanding paste with gypsum-free cement (specific surface area 300 m²/kg) after 7 days of hydration, w = 0.27. Scanning microscope.

Fig. 2. Detail of the fracture surface of expanding gypsum-free cement after 7 days of hydration. Scanning microscope.

Fig. 3. Fracture surface of an expanding paste of gypsum-free cement (specific surface area 300 m²/kg) after 28 days of hydration, w = 0.27. Scanning microscope. EDAX analysis: crystalline formations — point 1 ... C/S as well as C/A > 10, fibrous formations — area 2 ... C/S > 10, C/A approx. 5.9.

Fig. 4. Fracture surface detail of an expanding paste of gypsum-free cement (specific surface area 300 m²/kg) after 28 days of hydration, w = 0.27. Scanning microscope. EDAX analysis: points 1 and 2 ... C/S and C/A > 10.

Fig. 5. Detail of fibrous and spherolitic formations in expanding pastes of gypsum-free cement (specific surface area 300 m²/kg) after 28 days of hydration, w = 0.27. Scanning microscope. EDAX analysis: spherolitic formation — point 1 ... C/A > 10, Si virtually absent.

Fig. 6. Detail of a spherolitic formation. Scanning microscope.

F. Škvára, J. Barták, B. Zbuzek:



Obr. 1. Lomová plocha expandující kaše bezsádrovcového cementu (měrný povrch $300 \text{ m}^2/\text{kg}$) po 7 dnech hydratace, $w = 0,27$ Rastrovací mikroskop.



Obr. 2. Detail lomové plochy expandujícího bezsádrovcového cementu po 7 dnech hydratace. Rastrovací mikroskop.

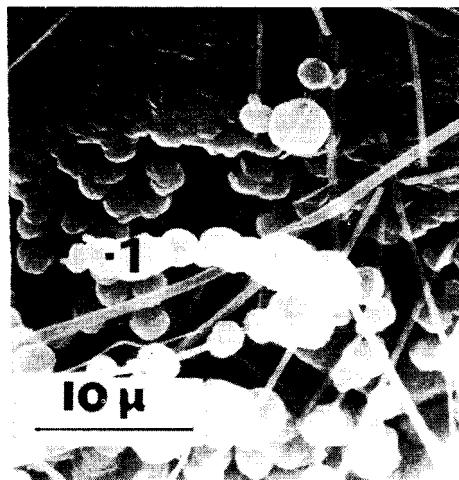


Obr. 3. Lomová plocha expandující kaše bezsádrovcového cementu (měrný povrch $300 \text{ m}^2/\text{kg}$) po 28 dnech hydratace, $w = 0,27$. Rastrovací mikroskop. Analýza EDAX: kryštalové útvary — bod 1 ... C/S i $C/A \geq 10$, vláknité útvary — plocha 2 ... $C/S > 10$, C/A cca 5,9.

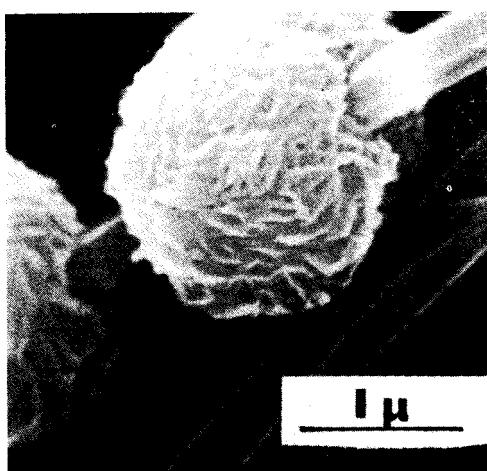


Obr. 4. Detail lomové plochy expandující kaše bezsádrovcového cementu (měrný povrch $300 \text{ m}^2/\text{kg}$) po 28 dnech hydratace, $w = 0,27$. Rastrovací mikroskop. Analýza EDAX: body 1 a 2 ... C/S a $C/A \geq 10$.

F. Škvára, J. Barták, B. Zbuzeck:



Obr. 5. Detail vláknitých a sférolitických útvarů v expandující kaši bezsádrovcového cementu (měrný povrch $300 \text{ m}^2/\text{kg}$) po 28 dnech hydratace, $w = 0,27$. Rastrovací mikroskop. Analýza EDAX: sférolitický útvar — bod 1 ... $C/A \gg 10$, Si prakticky nepřítomen.



Obr. 6. Detail sférolitického útvaru. Rastrovací mikroskop.