

**AKADEMIA GÓRNICZO – HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI

PRACA DOKTORSKA

**CZYNNIKI DETERMINUJĄCE NAPRĘŻENIA
POWSTAJĄCE W CEMENCIE
EKSPANSYWNYM**

AUTOR PRACY:

MGR INŻ. HENRYK SZELAĞ

PROMOTOR PRACY:

PROF. DR HAB. INŻ. WIESŁAW KURDOWSKI

KRAKÓW 2008

SKŁADAM SERDECZNE PODZIĘKOWANIA
PANU PROF. DR HAB. INŻ. WIESŁAWOWI KURDOWSKIEMU
ZA POMOC W CZASIE REALIZACJI TEJ PRACY ORAZ MERYTORYCZNE
I CENNE WSKAZÓWKI, DZIĘKI KTÓRYM PRACA TA POWSTAŁA

DZIĘKUJĘ TAKŻE
ZA ŻYCZLIWOŚĆ I PODTRZYMYWANIE NA DUCHU W CHWILACH ZWĄTPIENIA,
KOLEŻANKOM I KOLEGOM Z KRAKOWSKIEGO ODDZIAŁU
MINERALNYCH MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH
INSTYTUTU SZKŁA, CERAMIKI, MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH I BUDOWLANYCH
W WARSZAWIE

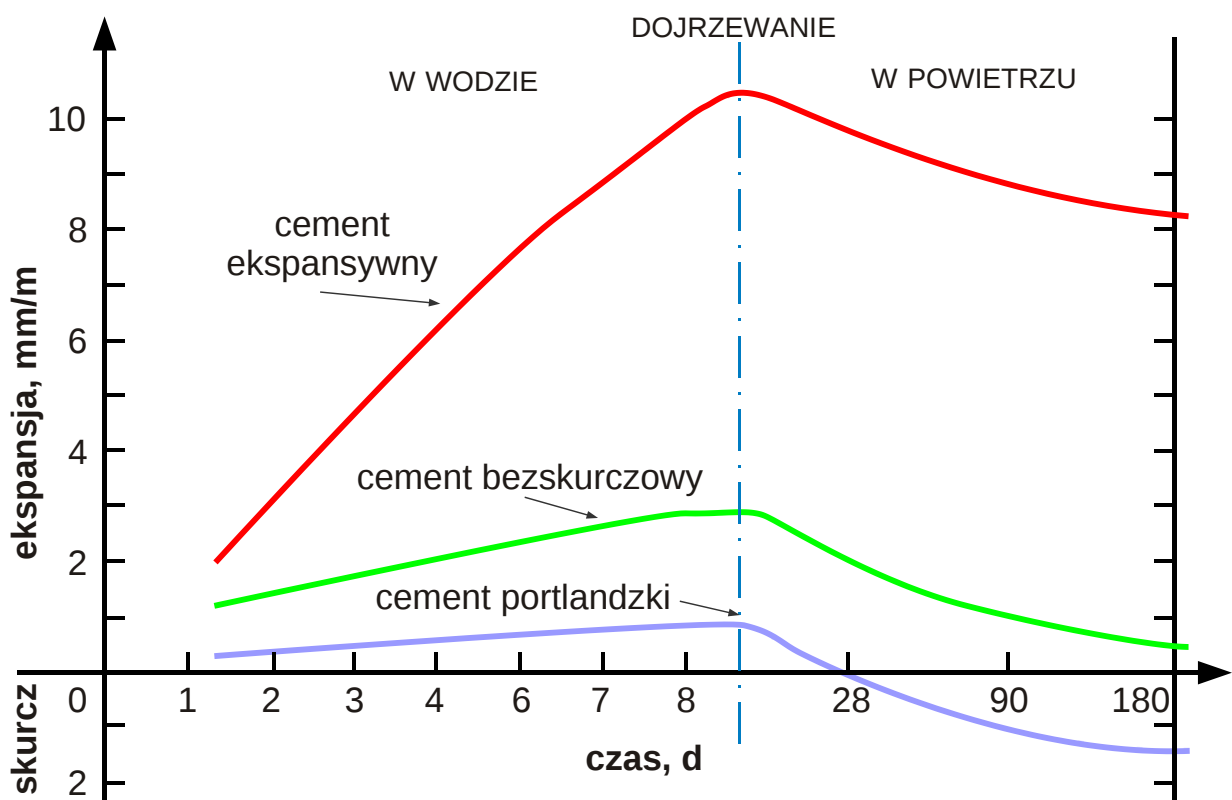
SPIS TREŚCI

CZĘŚĆ LITERATUROWA	4
1. Wprowadzenie	5
2. Podstawowe czynniki określające właściwości cementów ekspansywnych	14
3. Cel pracy i program badań	32
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	34
4. Materiały stosowane do badań	35
5. Zakres i metody badań	44
6. Wyniki badań.	49
6.1. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających kompleks Kleina o powierzchni właściwej 200 m ² /kg.	49
6.2. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających kompleks Kleina o powierzchni właściwej 300 m ² /kg.	51
6.3. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających kompleks Kleina o powierzchni właściwej 400 m ² /kg	53
6.4. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających monoglinian wapniowy o powierzchni właściwej 200 m ² /kg	55
6.5. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających monoglinian wapniowy o powierzchni 300 m ² /kg	56
6.6. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających monoglinian wapniowy o powierzchni właściwej 400 m ² /kg	59
7. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych z małą zawartością gipsu	60
8. Badania próbek pod skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM)	62
9. Dyskusja wyników badań	65
10. Wnioski	85
Literatura:	86

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Wprowadzenie

Cementy portlandzkie lub zawierające nawet niewielką ilość zmielonego klinkieru portlandzkiego jak na przykład cementy hutnicze, wykazują naturalny skurcz suszenia. Skurcz ten jest przyczyną mikrospekkań, gdy naprężenia przekraczają wytrzymałość materiału na rozciąganie, co w konsekwencji powoduje znaczne zwiększenie przepuszczalności betonu w stosunku do wody. Zmiany objętości betonu obejmują poza kontrakcją zaczynu zwaną skurczem hydraulicznym, pęcznienie w wodzie. Powodem tego jest postępująca hydratacja cementu i zmniejszenie porowatości zaczynu, związane z wypełnianiem porów przez koloidalną fazę C-S-H. Jednak pęcznienie betonu dojrzewającego w wodzie nie równoważy skurczu suszenia, w związku z czym beton wykazuje bezwzględne zmniejszenie objętości (Rys.1).



Rys.1. Zmiany objętości cementów: ekspansywnego, bezskurczowego oraz klasycznego portlandzkiego [K2].

Z praktycznego punktu widzenia jest to zjawisko bardzo niepożądane i z tego względu już w 1920 roku Guttman [G1] opracował technologię betonów „wolnych od

skurczu”. Cementy te wykazują takie samo zachowanie jak portlandzkie, to znaczy kurczą się w trakcie suszenia i wykazują pęcznienie w wodzie, lub w środowisku o dużej wilgotności (rysunek 1). Z tych względów koncepcja technologii cementów ekspansywnych oparta jest na takim zwiększeniu rozszerzalności zaczynu aby zwiększenie to równoważyło lub przewyższało skurcz suszenia. W związku z tym mamy dwa rodzaje tych cementów: o skompensowanym skurczu, gdy bezwzględna zmiana objętości jest bliska zera oraz ekspansywne, w których bezwzględna zmiana objętości jest dodatnia [K9].

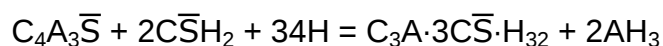
Aby zwiększyć pęcznienie betonu dojrzewającego w wodzie wykorzystuje się reakcje związane ze wzrostem objętości zaczynu. Wśród wielu tego typu znanych reakcji największe praktyczne znaczenie mają reakcje powstawania ettringitu i portlandytu. Można tu także wymienić reakcję powstawania brucytu [K2].

W praktyce największe znaczenie ma powstawanie ettringitu w wyniku reakcji różnych faz glinianowych z gipsem w środowisku wodnym, ze względu na dość dużą łatwość regulowania szybkości jego powstawania, poprzez wpływ na skład cementu, a tym samym na skład fazy ciekłej zaczynu.

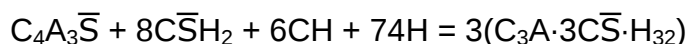
Prosty sposób otrzymywania cementów ekspansywnych polega na wymieszaniu cementu portlandzkiego z odpowiednim dodatkiem ekspansywnym.

W reakcji powstawania ettringitu największe znaczenie mają dwie fazy glinianowe: monoglinian wapniowy ($CA^* = CaO \cdot Al_2O_3$) i siarczanoglinian wapniowy ($C_4A_3\bar{S}^* = 3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$).

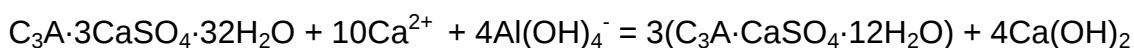
Proces tworzenia się ettringitu w przypadku zastosowania siarczanoglinianu można schematycznie przedstawić następująco:



W reakcji tej może brać również udział wodorotlenek wapniowy, co można przedstawić następująco:

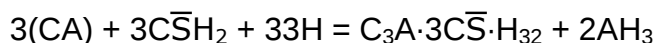


Brak jonów siarczanowych w fazie ciekłej przy jednoczesnym występowaniu w niej jonów glinianowych powoduje przemianę ettringitu w fazę monosiarczanu.

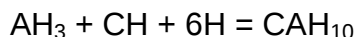


* w pracy stosuje się klasyczne oznaczenia skrótowe znane w chemii cementu

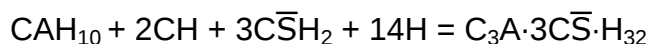
W przypadku zastosowania cementu glinowego (zawiera fazę CA i ślady $C_{12}A_7$)



W obecności CH, AH_3 przekształca się w CAH_{10} ,



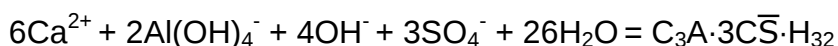
Powstająca faza może dalej reagować z gipsem w obecności wodorotlenku wapnia, tworząc w efekcie ettringit



W przypadku klinkieru portlandzkiego zawierającego jako nośnik jonów glinianowych podwyższoną ilość fazy C_3A



Są to oczywiście reakcje schematyczne pokazujące fazy, które wprowadzają do roztworu jony wapniowe, glinianowe i siarczanowe, a także ich stosunki stechiometryczne. W rzeczywistości bowiem reakcje powstawania ettringitu przebiegają pomiędzy jonami w roztworze, pod warunkiem, że zostanie przekroczony jego iloczyn rozpuszczalności. A więc będziemy mieli:



Do zagadnienia tego powrócimy nieco dalej przy omawianiu hipotezy ciśnienia krystalizacji, jako mechanizmu ekspansji.

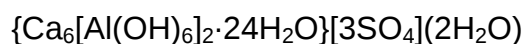
Ettringit jest związkiem chemicznym o wzorze konstytucyjnym $Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ występującym w przyrodzie w postaci minerału. W chemii cementu znany jest także pod nazwą soli Candlota ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$). Rozpuszcza się on w wodzie z wydzieleniem żelu wodorotlenku glinowego, gipsu oraz wodorotlenku wapnia. Stężenia utrzymujące się wtedy w roztworze osiągają wartości*: 43 mg CaO/l , 35 mg Al_2O_3/l oraz 215 mg $CaSO_4/l$. W obecności wodorotlenku wapniowego i gipsu rozpuszczalność ettringitu jest nieznaczna [L1].

Clark i Brown [C3] badali powstawanie ettringitu i monosiarczanu w wyniku hydratacji C_3A i gipsu, w obecności $NaOH$. Ustalili oni, że w przypadku stężenia tego ostatniego wynoszącego od 0,2 do 0,5 mol/l ettringit i monosiarczan są dominującymi

* jony wapniowe, glinianowe i siarczanowe przeliczone na odpowiednie tlenki i anhydryt

fazami w zakresie temperatur od 30 do 90°C. Natomiast przy stosunku gips/glinian równym 3, jedyną fazą był ettringit, niezależnie od stężenia NaOH [C4].

Strukturę jednoskośnego ettringitu określili Moore i Taylor [M1]. Tworzą ją kolumny o wzorze empirycznym $\{\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\}^{3+}$, między którymi znajdują się kanały z rozmieszczonymi jonami SO_4^{2-} i pozostałymi cząsteczkami H_2O . Na dwie jednostki budujące kolumny przypadają cztery położenia w kanałach, z których trzy zajęte są przez aniony SO_4^{2-} , a jedno przez jedną lub dwie cząsteczki wody, co daje wzór strukturalny:



który odpowiada wzorowi chemicznemu: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Ettringit tworzy pseudoheksagonalne pryzmatyczne kryształy, które w produktach syntetycznych są często wydłużone. Wielkość kryształów zależy od składu fazy ciekłej, a w szczególności od stężenia jonów Ca^{2+} w roztworze [J1]. W przypadku dużych stężeń wodorotlenku wapniowego i siarczanu wapniowego kryształy te są submikroskopijne, natomiast przy ich niskich stężeniach kryształy ettringitu mogą osiągać długości przekraczające 100 μm [M2]. Ettringit jest trwały w roztworze CaCl_2 . Rozkłada się pod wpływem MgSO_4 z utworzeniem $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ i CaSO_4 . Ulega rozkładowi także pod wpływem Na_2CO_3 i K_2CO_3 [T1]

W zaczynie cementowym na powstawanie ettringitu i jego mikrostrukturę wywierają znaczny wpływ składniki akcesoryczne, które pochodzą z naturalnych i odpadowych surowców stosowanych do produkcji klinkieru i cementu. Ich jony nie tylko tworzą roztwory stałe z ettringitem ale również wpływają na szybkość powstawania i mikrostrukturę tej fazy. W strukturze ettringitu jon Al^{3+} może być podstawiony przez kationy trójwartościowe o zbliżonych promieniach jonowych, a więc Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} i Fe^{3+} . Wynikiem takich podstawień są związki analogiczne do ettringitu o ogólnym wzorze $\text{Ca}_6[\text{M}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Związki te tworzą ze sobą roztwory stałe [B1], w których w miejscu siarczanów mogą występować węglany i chlorki. Oprócz węglanów i chlorków stwierdzono również możliwość występowania innych anionów (np. azotanowych) [L1].

Uwodnione gliniany wapniowe mogą tworzyć w zaczynie z cementu portlandzkiego dwa rodzaje faz. W przypadku dodatku gipsu, C_3A reaguje zawsze w normalnej temperaturze z jonami siarczanowymi i powstaje ettringit

$\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Jest to tak zwany trójsiarczan, skrótowo oznaczany jako Aft. Natomiast gdy stężenie jonów siarczanowych w roztworze jest małe, na przykład po

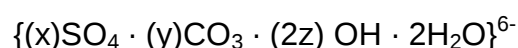
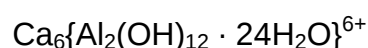
wyczerpaniu się gipsu, jony glinianowe $\text{Al}[\text{OH}_4]^-$ reagują z ettringitem tworząc fazę monosiarczanu $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, który skrótowo nazywany jest AFm. W związku z tym, że aniony $[\text{SO}_4]^{2-}$ mogą być w strukturze tych faz zastępowane przez inne aniony złożone i proste, na przykład OH^- , Cl^- , oba rodzaje faz: AFt i AFm należą do dużej grupy związków. Związki te mają różną, zwykle nieznaczną zdolność do tworzenia roztworów stałych, co może w znacznym stopniu komplikować ich identyfikację, zwłaszcza że ich struktury są bardzo zbliżone, a co za tym idzie, także ich rentgenogramy.

Wzór strukturalny ettringitu ma postać: $[\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [T6]. Jak wynika z tego wzoru jony glinianowe mogą być podstawiane przez jony żelazowe, a równocześnie są one oktaedrycznie skoordynowane przez grupy OH^- . W związku z tym w fazie tej anion siarczanowy może być podstawiony przez inny anion. Ettringit ma wzór konstytucyjny $[\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{X}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, w którym X oznacza jednostkę (według wzoru) jednowartościowego anionu lub pół jednostki dwuwartościowego anionu. Rodzaj anionów, które mogą zajmować pozycje X jest ograniczona, a ilość anionów jednowartościowych, które mogą występować w strukturze fazy AFt jest również ograniczona [T6]. Ettringit tworzy z zasady kryształy iglaste, lub pręcikowate, te ostatnie jeżeli krystalizują w wolnych obszarach w zaczynie, na przykład w porach. Jest on jednak fazą występującą w formie krystalicznej i pojawiającej się na rentgenogramie już w pierwszej godzinie hydratacji [B6].

Jak wynika z podanego wzoru konstytucyjnego występują analogi ettringitu zawierające w miejsce jonów siarczanowych inne jony, najczęściej CO_3^{2-} i Cl^- .



Rodzaj i zakresy roztworów stałych, które może tworzyć faza AFt, szczegółowo omawia Kuzel i inni [K10], oraz Pollmann i inni w wielu publikacjach [P2,P3,P4,P5,B7]. Roztwory stałe o strukturze ettringitu mogą przyjmować następujące zakresy składów [P4]:



$$0 \leq x \leq 3$$

$$0 \leq y \leq 2 \quad x + y + z = 3$$

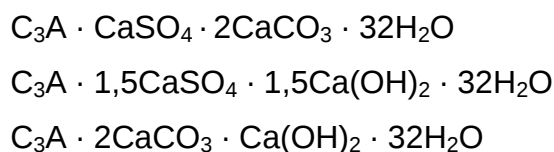
$$0 \leq z \leq 1,5$$

Łatwiej można prześledzić składy tych roztworów stałych gdy są one ograniczone do dwóch anionów. Takie składy podają Pollmann i Kuzel [P2].



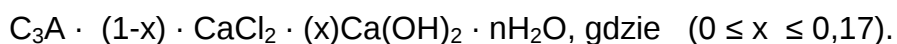
W roztworach stałych $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ występuje przerwa w zakresie od 100% do 75% fazy węglanowej, która nie przyjmuje jonów siarczanowych do roztworu stałego. Podobna przerwa występuje w serii $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ w zakresie do 50% molowych pierwszej fazy.

Graniczne człony roztworów stałych, zawierające dwa aniony, ważne w chemii cementu, będą więc miały następujące składy:



Ponadto Schwiete i inni [S8] piszą o występowaniu fazy $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$, która jest trwała w temperaturze niższej od 0°C , a nietrwała w 20°C .

Göske i Poellmann [G4] podają skład roztworów stałych AFt z CaCl_2 , które mogą zawierać tylko małą ilość $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Pollmann [P4] omawia także badania ettringitu chromowego $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCrO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ i borowego $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{C}_3\text{A} \cdot 2\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, a także ich roztwory stałe z ettringitem siarczanowym.

Jak wynika z analizy danych literaturowych rozwój technologii cementów ekspansywnych następował stosunkowo powoli. Z okresu międzywojennego warto wspomnieć o pracach Lossiera, który podjął pierwsze przemysłowe próby produkcji tego cementu [L3]. Uzyskał on cement ekspansywny z cementu portlandzkiego z dodatkiem specjalnego klinkieru siarczanoglinianowego, jako czynnika powodującego ekspansję (będziemy czasem stosować określenie „czynnik ekspansywny” jako skrót myślowy zastępujący zdanie: „wprowadzający do roztworu jony siarczanowe i glinianowe, które powodują wytrącanie ettringitu”) i żuźla wielkopieczowego który spełniał rolę jej stabilizatora. Klinkier siarczanoglinianowy składał się głównie z siarczanu wapniowego, glinianów wapniowych i odmiany γ krzemianu dwuwapniowego. W tym czasie nie stwierdzono w nim obecności nowego związku siarczanoglinianowego. W związku z tym wysunięto tezę, że uzyskanie czynnika ekspansywnego w rodzaju siarczanoglinianu w wyniku obróbki termicznej nie jest absolutnie konieczne, gdyż czynnik ten może być również przygotowany przez zmieszanie cementu glinowego z siarczanem wapniowym.

Po II Wojnie Światowej produkcja cementów ekspansywnych znacznie się rozwinęła, przede wszystkim w Japonii, USA i byłym ZSRR. W Polsce pierwsze badania nad możliwością wytworzenia cementu ekspansywnego przeprowadzono w Instytucie Przemysłu Wiążących Materiałów Budowlanych (IPWMB) w Opolu. Cement ekspansywny wytwarzano przez zmielenie żuźla wysokoglinowego z Huty „Szczecin” z czynnikiem ekspansywnym, którym był uwodniony glinian wapniowy C_4AH_{13} (otrzymywany przez działanie $Ca(OH)_2$ w roztworze wodnym na żużel wysokoglinowy), oraz półwodnym gipsem. Składniki te reagowały ze sobą podczas zarabiania i twardnienia cementu tworząc ettringit [A1]. Pomimo że wstępne próby w skali półtechnicznej dały pozytywne wyniki, produkcji przemysłowej nie uruchomiono. W latach 1954 - 1955 w IPWMB opracowano technologię wytwarzania cementu ekspansywnego z matrycą z cementu glinowego [M5]. W wyniku badań otrzymano szybkoztwardniejący cement ekspansywny o składzie: nie mniej niż 65% cementu glinowego, do 25% gipsu półwodnego oraz 8-10% wysokozasadowego uwodnionego glinianu wapniowego. Cement ten wykazywał wysokie wytrzymałości, wodoszczelność, krótki czas wiązania oraz rozszerzalność do 10 mm/mb. Największą ekspansję osiągnęto w ciągu pierwszych 3 dni twardnienia. Podjęto także na skalę półtechniczną produkcję tego cementu, który był zastosowany do uszczelniania tubingów przy budowie doświadczalnego odcinka tunelu metra

w Warszawie [M5]. Ze względu na małe zainteresowanie budownictwa tego rodzaju cementem, oraz wysokim kosztem jego wytwarzania, produkcji na skalę przemysłową nie podjęto.

Technologia cementów ekspansywnych opierała się od początku na „reakcji ekspansywnej” powstawania ettringitu, a głównym źródłem glinianów wapniowych był niewielki dodatek cementu glinowego do cementu portlandzkiego. Ponieważ reakcji powstawania ettringitu towarzyszy wzrost objętości zaczynu, z tego względu w chemii cementu przyjęło się określenie „reakcji ekspansywnej”, niezbyt poprawne z punktu widzenia terminów stosowanych w naukach chemicznych. W latach późniejszych oprócz cementu glinowego rozwinęło się stosowanie innych dodatków wprowadzających jony glinianowe do fazy ciekłej zaczynu, a przede wszystkim siarczanoglinianu wapniowego. Technologia ta po raz pierwszy została opracowana w USA przez Kleina [K1] i opierała się na wykorzystaniu reakcji powstawania ettringitu z siarczanoglinianu czterowapniowego $C_4A_3\bar{S}$, zwanego obecnie w chemii cementu kompleksem Kleina. Fazę tę identyczną do naturalnego minerału hűyninu, otrzymała po raz pierwszy Rogosina [R5]. Związek ten jest trwałym połączeniem chemicznym powstającym w układzie $CaO-Al_2O_3-SO_3$ w temperaturze $1300^{\circ}C$. Zwykle stanowi on jeden ze składników klinkieru ekspansywnego, który oprócz $C_4A_3\bar{S}$, zawiera również alit, belit, brownmilleryt, a także niewielkie ilości anhydrytu i wolnego wapna. Dodatek ten wysunął się w ostatnich kilkudziesięciu latach na pierwsze miejsce i jest obecnie powszechnie stosowany.

W 1975 roku w IPWMB rozpoczęto badania nad opracowaniem technologii cementu ekspansywnego zawierającego jako czynnik ekspansywny $C_4A_3\bar{S}$ [T5]. Materiałami wyjściowymi do wytworzenia klinkieru ekspansywnego zawierającego kompleks Kleina były: wapienie z rejonu Krakowa, Opola, Kielc i Zawiercia, popiół lotny z elektrowni „Turów” w Turoszowie, gips dwuwodny z Gacek koło Buska oraz mączka anhydrytowa z kopalni anhydrytu „Nowy Łąd” w Niwicach na Dolnym Śląsku. Uzyskane klinkiery w porównaniu z klinkierem portlandzkim były bardzo porowate, o dobrej mielności. Cement ekspansywny otrzymywano przez wspólne mielenie mieszaniny klinkieru portlandzkiego z cementowni Rejowiec, otrzymanych klinkierów ekspansywnych oraz gipsu i wapna (wapna nie dodawano w przypadku gdy klinkier portlandzki zawierał wolne wapno w ilości 3-4 % masowych). Wytworzone według tej technologii cementy ekspansywne w niektórych przypadkach nie gwarantowały pożądanego czasu ekspansji, a mianowicie proces ekspansji nie kończył się przed

upływem 7 dni. W związku z tym nie rozpoczęto produkcji tych cementów w skali przemysłowej.

W technologii wytwarzania betonów ekspansywnych rozpowszechniła się również metoda stosowania dodatku ekspansywnego do cementu portlandzkiego w trakcie produkcji betonu, a składnikiem tym był siarczanoglinian wapnia zawierający odpowiednią ilość anhydrytu, lub gipsu. Szczegóły produkcji tego typu dodatków są najczęściej utrzymywane w głębokiej tajemnicy przez większość ich twórców i producentów. Także w Polsce, w Katedrze Technologii Materiałów Budowlanych, Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w wyniku wieloletnich badań, został opracowany i jest przedmiotem polskiego patentu, dodatek ekspansywny do cementu portlandzkiego [S8]. Dodatek ekspansywny otrzymano przez odpowiednie zmieszanie cementu glinowego ze spieczonym składnikiem siarczanowowapniowym (78% masowych spieku i 22% masowych cementu glinowego). Dodawanie różnych ilości mieszanki ekspansywnej do cementu portlandzkiego pozwala na otrzymywanie cementów bezskurczowych, słabo ekspansywnych i ekspansywnych o dobrej jakości i kontrolowanej ekspansji, także bezpośrednio na placu budowy. Składnik siarczanowowapniowy otrzymywany jest przez wspólne prażenie gipsu z odsiarczania spalin i kamienia wapiennego w temperaturze 1150°C [R2,R3,S7]. Otrzymany spiek siarczanowowapniowy stanowi matrycę anhydrytową z tlenkiem wapnia. Anhydryt i tlenek wapnia, stanowiące składniki tego spieku łatwo ulegają uwodnieniu co w procesie hydratacji cementu glinowego zapewnia występowanie zjawiska ekspansji w wymaganej skali i w odpowiednim czasie.

2. Podstawowe czynniki określające właściwości cementów ekspansywnych

Podstawowym składnikiem cementów ekspansywnych jest cement portlandzki, który stanowi ich matrycę. Cement glinowy podobnie jak portlandzki także może być stosowany jako matryca, jednak ze względów ekonomicznych nie jest on obecnie używany do tego celu. Natomiast, jako źródło jonów glinianowych stosuje się cement glinowy lub siarczanoglinian wapniowy (K1). Można także stosować uwodnione gliniany wapniowe, na przykład C_2AH_8 , lub C_3AH_6 , jednak dodatki te w praktyce nie przyjęły się. Rozróżniamy trzy rodzaje cementów, których technologia oparta jest na ekspansywnej reakcji powstawania ettringitu. Są to cementy typu K, M i S. Cement typu K zawiera jako źródło jonów glinianowych fazę $C_4A_3\bar{S}$ (kompleks Kleina), a matrycę stanowi cement portlandzki. Cement typu M jest mieszaniną cementu portlandzkiego (matryca) z cementem glinowym, lub żużlem glinowym jako źródłem jonów glinianowych i gipsem. Cement typu S jest złożony głównie z cementu portlandzkiego o zwiększonej zawartości C_3A , do którego wprowadza się duży dodatek gipsu. Szczególną podgrupę stanowią cementy, w których jako źródło jonów glinianowych zastosowano nietypowe związki glinu: ałunit $[KAl_3(OH)_6(SO_4)_2]$ naturalny lub kalcynowany lub też siarczan glinowy. Ałunit przemienia się z klinkierem portlandzkim oraz gipsem. Ałunit daje w wyniku reakcji z pozostałymi składnikami w wodzie fazę ettringitu. Drugą grupę cementów ekspansywnych stanowią cementy, w których cement glinowy jest jednocześnie i matrycą i źródłem jonów glinianowych. Te ostatnie można także otrzymywać w wyniku dodania do przemiału uwodnionego glinianu wapniowego C_4AH_x . Wszystkie te cementy zawierają także dodatek gipsu. Do trzeciej grupy można zaliczyć cementy ekspansywne, w których wykorzystuje się reakcję ekspansywną powstawania portlandytu. Różne rodzaje wytwarzanych przemysłowo cementów ekspansywnych zamieszczono w tablicy 1.

Tablica 1.

Rodzaj cementu	Rodzaj matrycy - cement	Dodatki			Mieszanie składników podczas przemiału	Uwagi
		fazy glinianowe	fazy siarczanowe	wapno		
M	portlandzki	cement glinowy	gips	wapno	cementu	b. ZSRR ^a
M	portlandzki	żużel glinowy	gips		cementu	b. ZSRR
K	portlandzki	$C_4A_3\bar{S}^b$	gips lub gips + anhydryt		cementu	USA ^c
K	portlandzki	$C_4A_3\bar{S}$	gips lub gips + anhydryt		betonu	Japonia
S	portlandzki		gips		cementu	USA
GCE ^d	glinowy	C_4AH_{13}	gips		cementu	b. ZSRR
GCE	glinowy		gips		cementu	b. ZSRR
GCE	glinowy		gips		cementu	Chiny ^e
PC	portlandzki	ałunit	gips		cementu	b. ZSRR, Bułgaria
PC	portlandzki	$Al_2(SO_4)_3$			cementu	b. ZSRR
PC	portlandzki				cementu	Japonia, inkluzje CaO w matrycy C_3S i/lub $CaSO_4$

^a cementy ekspansywne w byłym ZSRR dzieliło się na trzy klasy: 20, 40 i 60, ich naprężenie wynosiło odpowiednio 2, 4 i 6 MPa.

^b klinkier ekspansywny zawierający $C_4A_3\bar{S}$ i fazy klinkieru portlandzkiego, wolne wapno oraz anhydryt.

^c chodzi raczej o pierwszego producenta, obecnie ten rodzaj cementów jest wytwarzany i w innych krajach, np. w dużych ilościach w b. ZSRR.

^d GCE - glinowe cementy ekspansywne, PCE – portlandzkie cementy ekspansywne.

^e bardzo podobne do starego patentu firmy Lafarge.

Dużą rozszerzalność, jak już wspomniano, wykazują także portlandyt (CaO), oraz brucyt (MgO) w trakcie procesu ich hydratacji. Jednak przebieg i wielkość ekspansji są trudne do kontrolowania, zależą bowiem od znacznej liczby czynników, a przede wszystkim od stopnia spieczenia tych tlenków. Bardziej zaawansowana jest technologia stosowania CaO jako czynnika ekspansywnego, która rozwinęła się szczególnie w Japonii. W celu uniknięcia kłopotliwych właściwości CaO, polegających na szybkiej lub bardzo opóźnionej hydratacji, rozwinięto metody polegające na uzyskiwaniu mieszaniny anhydrytu lub alitu, w których występują inkluzje tlenku wapniowego. Rozpuszczanie się, lub hydratacja matrycy, powoduje stopniowe odsłanianie kryształów CaO, które mogą wówczas reagować z wodą.

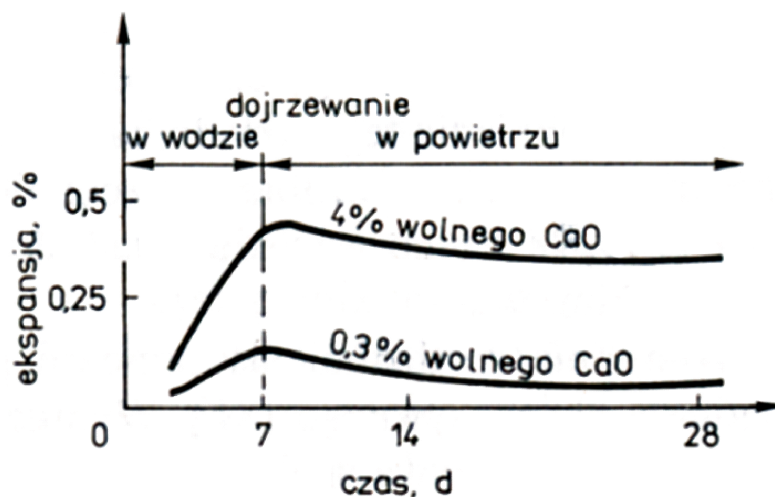
Kawano T., Hitotsuya K., Mori T. [K5] opracowali metodę polegającą na spiekaniu mieszaniny wapienia, gliny i anhydrytu. Skład fazowy tej mieszaniny był następujący: alit 38%, CaO 44÷47%, CaSO₄ 6÷10%. Tlenek wapnia w mieszaninie tej występuje głównie w postaci inkluzji o wielkości ziaren 10÷30 µm w dużych kryształach alitu o wymiarach 100÷900 µm. Opatentowano podobny dodatek, który składa się także z małych kryształków CaO rozproszonych w matrycy alitowej i anhydrytowej [P1]. Metody wytwarzania cementów ekspansywnych, zawierających CaO, obok Pollita i Browna [P1], podają także Allen [A2], Collepardi [C1] i Daugherty [D2]. Collepardi [C1] opracował dodatek ekspansywny, który zawiera oprócz CaO także MgO.

Mehta [M3] opracował metodę wytwarzania dodatku ekspansywnego, który byłby dodawany do cementu portlandzkiego. Dodatek ten zawiera ziarna MgO. Zdaniem autora tej metody, w celu uzyskania dobrej ekspansji trzeba dekarbonatyzować magnezyt w temperaturze 900÷950°C w ciągu jednej godziny, a uziarnienie tlenku magnezowego powinno przekraczać 300 µm. Dodatek tak przygotowanego MgO wynosi 5÷10% masowych w stosunku do cementu. Również w IPWMB w Opolu w latach 1956-1957 prowadzono badania nad otrzymaniem cementu ekspansywnego przy zastosowaniu cementu portlandzkiego z dodatkiem prażonego dolomitu [S1]. Czynnikiem wywołującym ekspansję miał być tlenek magnezu powstały przez rozkład dolomitu w temperaturze 800÷900°C. Po przeprowadzeniu szeregu badań stwierdzono, że produkcja tego typu cementu ekspansywnego nie jest wskazana z następujących względów:

- tlenek magnezu otrzymany w procesie prażenia dolomitu uwadnia się bardzo powoli;
- nieuwodniony tlenek magnezu w twardniejącym zaczynie stwarza niebezpieczeństwo braku stałości jego objętości;
- przy zmianie środowiska dojrzewania zaprawy z wodnego na powietrzne występuje skurcz przewyższający maksymalną ekspansję.

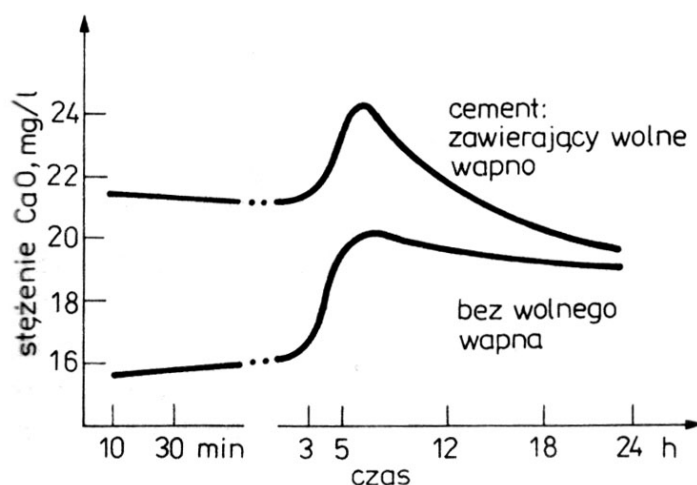
Pomimo tego, że nie opracowano dotychczas wykorzystywanej na dużą skalę technologii wytwarzania cementów ekspansywnych opartej na tlenkach wapnia lub magnezu, wiele prac badawczych wskazuje na celowość dodatku pewnych ilości CaO do cementów ekspansywnych opartych na ettringicie [T1,K3]. Tlenek wapniowy jest bardzo ważnym składnikiem cementów ekspansywnych i wszyscy autorzy są zgodni, co do jego korzystnego wpływu, powodującego zwiększenie ekspansji [K3]. Korzystna zawartość wolnego CaO wynosi w cemencie typu K 3-4% [T1]. Działanie

CaO polega na zmniejszeniu ilości ettringitu powstającego w początkowym okresie, a szczególnie w początkowych godzinach hydratacji. Z tego względu fazy tworzące ettringit reagują z mniejszą szybkością na początku twardnienia, gdy zaczyn jest jeszcze plastyczny. Dodatek wapna zwiększa ekspansję nie tylko w początkowym okresie, lecz aż do zakończenia tego procesu [K4,K7].



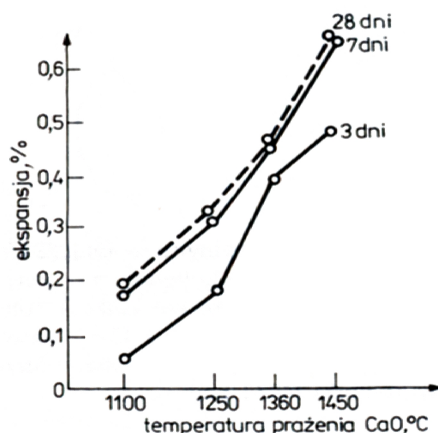
Rys.2. Wpływ zawartości wolnego wapna na ekspansję cementu typu K [K4,K7].

W przypadku dodatku CaO do cementu, wzrasta znacznie stężenie jonów wapniowych w fazie ciekłej (rysunek 3), co wskazuje, że wodorotlenek wapniowy odszczepiony w procesie hydrolizy alitu nie równoważy szybkiego ubytku jonów wapniowych zachodzącego w procesie powstawania ettringitu z siarczanoglinianu wapniowego.



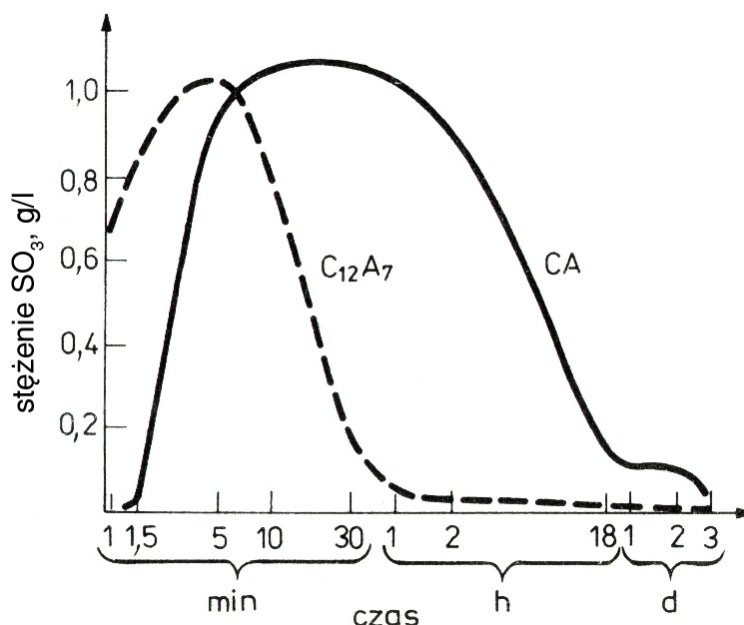
Rys.3. Stężenie wodorotlenku wapniowego w fazie ciekłej zaczynu w zależności od zawartości wolnego CaO w cemencie K [K7].

Jest prawdopodobne, że w późniejszym okresie CaO bezpośrednio przyczynia się do zwiększenia ekspansji w wyniku powstawania wodorotlenku wapniowego [M2]. Świadczy o tym wzrost ekspansji zaczynów w miarę wzrostu temperatury prażenia CaO, co wykazała Thiel [T1].



Rys.4. Wpływ temperatury prażenia wapna na ekspansję zaprawy z cementu ekspansyjnego K [T1].

Przeprowadzono szereg badań wyjaśniających wpływ najważniejszych czynników na rozszerzalność i wytrzymałość cementów ekspansyjnych. Dotyczyły one w pierwszym rzędzie szybkości i czasu powstawania ettringitu. Mehta [M2] stwierdził, że najkorzystniejsze warunki powstawania ettringitu występują w przypadku CA, a na drugim miejscu lokuje się kompleks Kleina. C_3A nie jest korzystny ze względu na zahamowanie procesu hydratacji powstającą otoczką ettringitu na ziarnach cementu, a hydratacja $C_{12}A_7$ jest zbyt gwałtowna. Do podobnych wniosków odnośnie do CA i $C_{12}A_7$ doszedł Budnikow i Krawczenko [B1].

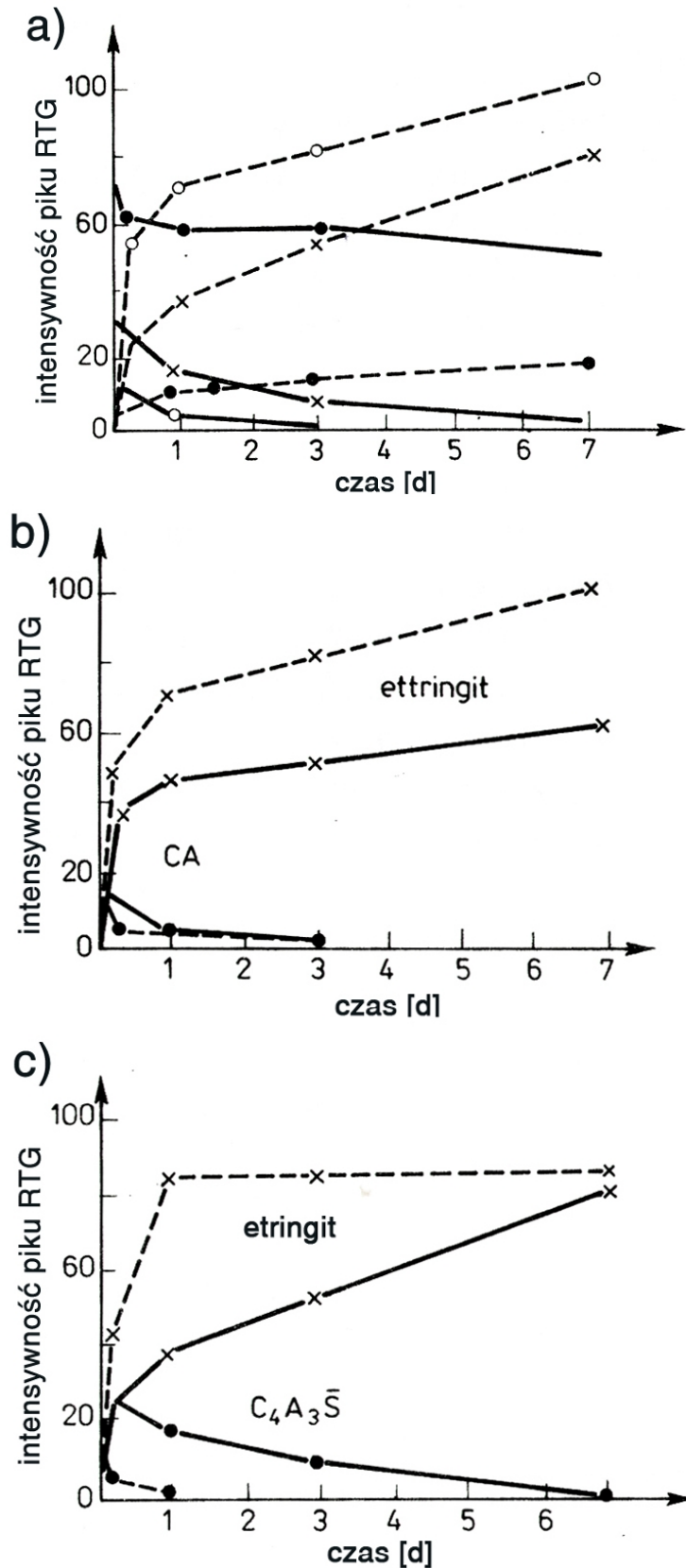


Rys.5. Wiązanie siarczanu wapniowego w wyniku hydratacji CA i $C_{12}A_7$ [B1].

Szybkość reakcji CA i $C_4A_3\bar{S}$ jest korzystna, gdyż ulegają one całkowitej hydratacji w czasie odpowiednio 72 i 180 godzin co ma zasadnicze znaczenie dla stabilizacji objętości zaczynu cementowego. Szybkość tych reakcji ulega znacznemu zmniejszeniu przy dodatku $Ca(OH)_2$, natomiast bez niego, w obecności samego gipsu, jest wyraźnie większa [M2].

Efekt opóźniający jest związany ze stopniem skrzystalizowania ettringitu.

Mehta [M3] wykazał, że w obecności $Ca(OH)_2$, gdy faza ciekła jest nasycona jonami wapniowymi, ettringit tworzy formy koloidalne. Podobne wyniki otrzymali Xue J. i inni [X1] stwierdzając, że w nasyconych roztworach $Ca(OH)_2$ ettringit tworzy bardzo drobne kryształki, których rozmiary nie przekraczają 1 μm . Bonin i Cariou [B5] wykazali, że opóźnienie procesu hydratacji ulega zwiększeniu ze wzrostem stosunku molowego C/A bezwodnej fazy klinkierowej, a więc w szeregu $C_3A > C_{12}A_7 > C_4A_3\bar{S} > CA$. Ustalili oni także, że gdy skład reagującej mieszaniny odpowiada powstawaniu monosiarczanu, zjawisko spowolnienia reakcji nie ma miejsca, proces tworzenia się $C_3A \cdot C\bar{S} \cdot H_{12}$ przebiega szybko, a powstawanie niewielkich ilości ettringitu na początku reakcji nie ma wpływu na jej kinetykę.



Rys.6. Szybkość powstawania ettringitu [M2] (linie przerywane) oraz zmniejszenie zawartości:

- a) CA (kółeczka jasne), $C_4A_3\bar{S}$ (krzyżyki), oraz C_3A (kółeczka zaczernione) w zaczynach zawierających gips i wapno,
 b) CA z gipsem bez wapna (linie przerywane) i z wapnem (linie ciągłe),
 c) to samo w przypadku $C_4A_3\bar{S}$.

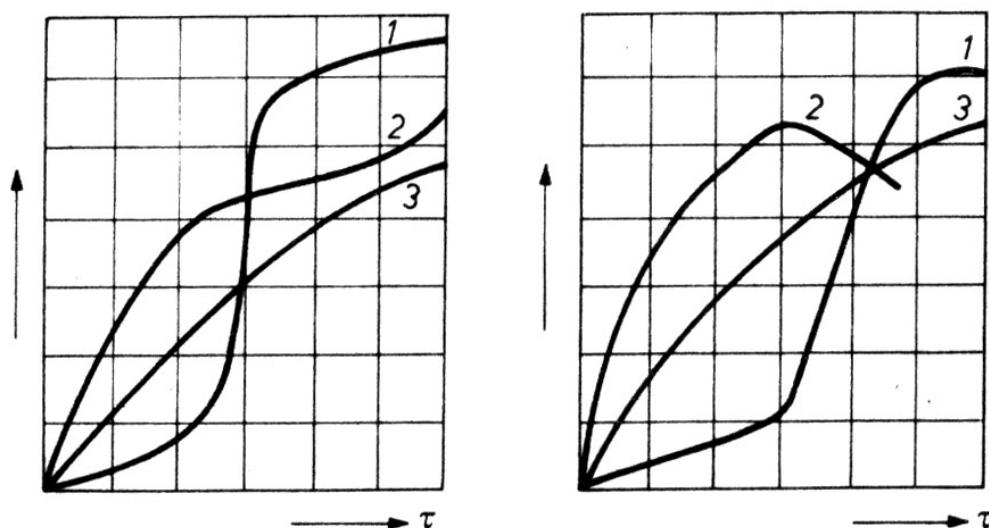
Yan Fu., Jian Ding., Baudouin J.J. [Y1] badali wpływ uwodnionych glinianów wapniowych na proces powstawania ettringitu, stwierdzając że najlepsze wyniki daje wstępnie uwodniony cement glinowy z dodatkiem wodorotlenku wapnia, a następnie C_3AH_6 . Ci sami autorzy [Y2], badali także wpływ domieszek nieorganicznych i organicznych przyspieszaczy na rozszerzalność cementu portlandzkiego, zawierającego czynnik ekspansywny w postaci wstępnie uwodnionego cementu glinowego. Praca ta zawiera ciekawe wyniki, gdyż okazuje się, że domieszki te mają duży wpływ na proces ekspansji. Był badany układ: cement portlandzki, wstępnie uwodniony cement glinowy a następnie wysuszony i zmielony, gips półwodny, wodorotlenek wapnia i woda. Mieszanina ta wykazuje szybkie wiązanie, jednak wprowadzenie domieszek pozwala uzyskać dobre właściwości tego ekspansywnego cementu. Jako domieszki stosowano superplastyfikatory: lignosulfonian sodowy, kondensaty naftalenowy i melaminowy oraz opóźniacze w postaci cytrynianu sodu i sacharozę, a z przyspieszaczy nieorganicznych $CaCl_2$, $NaCl$ i Na_2SO_4 . Jak można było oczekiwać superplastyfikatory naftalenowy i melaminowy zmniejszają rozszerzalność zaczynu natomiast przyspieszacze zwiększają ekspansję, przy czym wielkość tego wpływu daje następującą kolejność badanych dodatków: $CaCl_2$, $NaCl$, Na_2SO_4 . Uzyskane wyniki wskazują na możliwość wpływania na ekspansję, przede wszystkim za pomocą przyspieszaczy nieorganicznych. Stanowią również wskazówkę dotyczącą wpływu superplastyfikatorów, które są obecnie powszechnie stosowane w technologii betonu.

Evju i Hansen [E1] badali ekspansję w układzie cement portlandzki – cement glinowy i gips półwodny. Ekspansja zachodziła w ciągu pierwszych 3 godzin. Odpowiadało to powstawaniu ettringitu, którego maksymalna zawartość stabilizowała się po około 3 godzinach. Trzeba jednak podkreślić, że układ ten nie osiągnął trwałego składu fazowego ponieważ zawartość gipsu zaczęła wzrastać po 3,5 godzinach i wzrost ten trwał przez cały okres badań, to jest do 7 godzin. Jakość technologiczna takich mieszanin jest co najmniej wątpliwa.

Ciekawe badania przeprowadzili Cohen i Mobasher [C2] ustalając najkorzystniejsze udziały cementu portlandzkiego, kompleksu Kleina i gipsu, w przypadku cementu ekspansywnego K. Autorzy stawiają wniosek, że stosunek $CaSO_4$ dostępnego do $CaSO_4$ stechiometrycznego, niezbędnego do utworzenia z glinianów ettringitu, powinien być zawarty pomiędzy 65 a 70%.

Obok ilości ettringitu najważniejsze znaczenie ma odpowiedni okres, w którym zachodzi ekspansja, a więc w którym on krystalizuje. Zaczyn z cementu portlandzkiego nie może być plastyczny, bowiem rozszerzalność spowodowałaby jedynie plastyczne odkształcenie materiału. Z drugiej strony zaczyn powinien wykazywać pewną składową plastyczną, aby był w stanie dostosować się do ograniczonego wzrostu objętości, bez znaczniejszych spękań. W praktyce w przypadku cementu portlandzkiego oznacza to, że ekspansja powinna głównie zachodzić pomiędzy 24 a 72 godziną twardnienia zaczynu. Natomiast po 72 godzinach reakcje ekspansywne, a więc w praktyce powstawanie ettringitu, powinny wykazywać tendencję malejącą, a stabilizacja objętości powinna nastąpić przed 190 godziną. W przeciwnym razie nastąpi zniszczenie betonu [K8]. Zależności te pokazano na rysunku 7.

Natomiast Cohen i Mobasher [C2] stwierdzają, że w przypadku zbrojonego betonu z cementu ekspansywnego ekspansja powinna przypadać pomiędzy 4 a 7 dobą.



Rys.7. Zmiany w czasie: 1 – ekspansji, 2 – wytrzymałości, 3 –sprężania zaczynu [K8]

Ekspansja w bardzo dużym stopniu zależy od warunków dojrzewania zaczynu, gdyż warunki te wpływają na reakcję powstawania ettringitu, która zużywa duże ilości wody, a jej szybkość rośnie z temperaturą. Największą ekspansję uzyskuje się, gdy element z cementu ekspansywnego dojrzewa w wodzie. Obniżenie wilgotności środowiska zmniejsza ekspansję. Podwyższenie temperatury dojrzewania pogarsza

urabialność, a na samą ekspansję ma wpływ dwojaki: z jednej strony przyspiesza powstawanie ettringitu, z drugiej – przyspiesza narastanie wytrzymałości cementu, tym samym utrudniając ekspansję. Jak z tego wynika w wyższej temperaturze uzyskuje się mniejszą ekspansję. W niskich temperaturach ekspansja również jest mniejsza, gdyż zarówno szybkość powstawania ettringitu jak i szybkość narastania wytrzymałości cementu jest w tych temperaturach mniejsza. Z tego względu uważa się, że największą ekspansję zapewnia dojrzewanie betonu w wodzie o temperaturze nieznacznie przekraczającej 25°C [K3].

Oprócz ilości powstającego ettringitu i czasu ekspansji, także trwałość ettringitu jest bardzo ważnym czynnikiem w technologii cementów ekspansywnych. Faza ta jest termodynamicznie trwała w normalnej temperaturze. W układzie $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ jej roztwór nasycony zawiera (w milimolach) 33,3 Ca, 12,7 SO_4 , i $1 \cdot 10^{-7}$ Al^{3+} . Rozpuszczalność ettringitu wzrasta z temperaturą, szczególnie szybko w przypadku gdy przekracza ona 50°C [M5], jednak skład roztworu nasyconego ulega tylko nieznacznym zmianom. Wiąże się to między innymi ze znacznym zmniejszeniem rozpuszczalności wodorotlenku wapniowego.

Ettringit jest związkiem o znacznej odporności na zmiany temperatury i wilgotności w szerokim zakresie. Częsteczki wody w ettringicie nie są jednakowo silnie związane i usunięcie znacznej ich ilości nie powoduje zniszczenia jego struktury krystalicznej. Utrata 9 cząsteczek wody krystalizacyjnej [B3] , a nawet 15 cząsteczek [M6] nie pociąga za sobą zmian dyfraktogramów rentgenowskich. Izotermy desorpcji potwierdzają, że struktura krystaliczna ettringitu nie ulega zmianie w zakresie 90-12% wilgotności względnej [L2]. Obniżenie wilgotności poniżej 12% prowadzi do utraty 20 cząsteczek wody i w konsekwencji do całkowitego zniszczenia struktury tego związku. Szczegółową analizę izotermy desorpcji ettringitu przeprowadzili Skoblinskaja i Krasilnikow [S6] w oparciu o badania jego struktury krystalicznej opracowanej przez Moore i Taylora [M1]. Stwierdzili oni, że 2 cząsteczki wody spośród 32 nie wchodzi do struktury ettringitu. Te dwie cząsteczki ulegają odszczepieniu w szerokim interwale prężności pary, co jest typowe dla wody pułapkowej, uwięzionej w defektach strukturalnych, jak również dla wody zaadsorbowanej. Tak więc w strukturze ettringitu zawartych jest 30 cząsteczek wody.

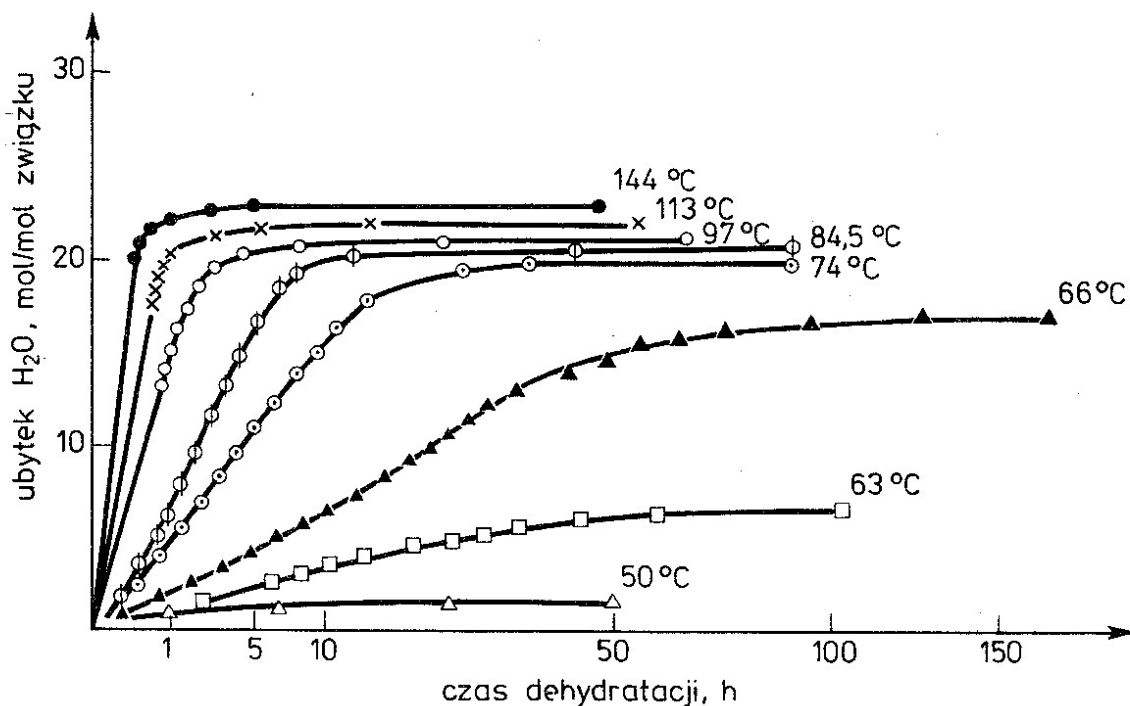
W pierwszym okresie dehydratacji ettringit traci 12 cząsteczek wody. Badania rentgenograficzne nie wykazują żadnych zmian, jednak obserwacje mikroskopowe pozwalają na wykrycie dwóch hydratów zawierających 30 i 18 cząsteczek wody. 12 utraconych cząsteczek wody odnosi się prawdopodobnie do poliedrów

wapniowych, które stanowią dodatkowe wierzchołki słupów trygonalnych. W drugim etapie dehydratacji ettringit traci następnych 12 cząsteczek wody. Chodzi najpierw o trzecią cząsteczkę wody z głównego wierzchołka trygonalnego, po czym ostatnia cząsteczka wody opuszcza poliedr wapniowy i liczba cząsteczek wody osiąga 16, hydrat z 18 cząsteczkami wody ulega zniszczeniu i rozpada się regularna struktura krystaliczna. Trzeci, ostatni etap dehydratacji dotyczy 12 grup hydroksylowych, które są związane najsilniej.

Analizowano także trwałość ettringitu w podwyższonej temperaturze oraz przy suszeniu zaczynu. Brak trwałości tej fazy w czasie jej obróbki termicznej, lub podczas procesu suszenia betonu, wykluczałby możliwość stosowania tego typu cementu w tych warunkach. Problem ten wiąże się ze strukturą i trwałością ettringitu, a więc z warunkami oddawania przez tę fazę wody krystalizacyjnej. Kilku autorów badało także trwałość ettringitu uzyskanego syntetycznie. Mehta [M5] stwierdził, że syntetyczny ettringit ogrzewany w suchej atmosferze nie wykazuje zmian dyfraktogramu aż do 65°C, natomiast w kontakcie z parą wodną faza ettringitu nie ulega zmianie aż do 93°C i to po okresie jednogodzinnego wygrzewania. Podobne wyniki otrzymali Satava i Veprek [S5], którzy stwierdzili, że w atmosferze nasyconej pary wodnej ettringit rozkłada się w temperaturze 111°C dając $C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$ i $C\bar{S}H_{0,5}$. Podali oni następujący schemat rozkładu ettringitu wygrzewanego w kontakcie z nasyconym roztworem.



Próbka ettringitu ogrzewana w tych warunkach przez 8 godzin w temperaturze 110°C nie wykazała żadnych zmian, które wskazywałyby na jej rozkład. Także Ludwig, Ghorab, Heinz, Meskendahl i Wolter [L2] opublikowali dodatkowe dane na temat trwałości ettringitu.



Rys.8. Dehydratacja ettringitu w warunkach izotermicznych w powietrzu pod ciśnieniem normalnym [L2]

W zakresie temperatur $45\div 50^{\circ}\text{C}$ ettringit traci 1,4 cząsteczki wody, w zakresie temperatur $55\div 125^{\circ}\text{C}$ dalsze 22 cząsteczki, a pozostałych 8 cząsteczek po przekroczeniu temperatury 146°C . W zakresie temperatur $160\div 180^{\circ}\text{C}$ trwały jest hydrat zawierający 6 cząsteczek wody. Produkt dehydratacji zachowuje zewnętrzny pokrój kryształów ettringitu, a jego porowatość wynosi 46%. Bardzo łatwo ulega karbonatyzacji.

Uzyskane przez tych autorów [L2] wyniki dowodzą, że ettringit pozostający w równowadze z roztworem nasyconym jest trwały w temperaturze 100°C . W warunkach normalnej wilgotności i ciśnienia rozkłada się on w temperaturze 74°C . W temperaturach poniżej 0°C , nie stwierdzono zmian dyfraktogramu rentgenowskiego próbek ettringitu poddanych 10 cyklom zamrażania i odmrażania.

Sytuacja ulega radykalnej zmianie gdy rozpatrujemy trwałość ettringitu w betonie. W tym skomplikowanym układzie trwałość ettringitu ulega zasadniczej zmianie pod wpływem wodorotlenków sodu i potasu, których stężenie w fazie ciekłej w porach betonu może osiągać duże wartości. Są one bliskie 500 mmol/l , lub nawet wyższe, dochodzące do 800 mmol/l . Jak wykazali Glasser i Damidot [G3], aby ettringit zachował trwałość w 85°C w roztworze o stężeniu sodu wynoszącym 500 mmol/l stężenie jonów siarczanowych powinno przekraczać 226 mmol/l . Odpowiada

to stosunkowi molowemu $\text{SO}_3 / \text{Na}_2\text{O} = 0,279$. Gdy stosunek ten jest mniejszy od około 0,26 trwały jest, obok ettringitu, także monosiarczan, a w przypadku stosunku mniejszego od około 0,22 występują tylko monosiarczan i hydrogranat. Na marginesie można wspomnieć, że hydrogranat jest jedynym trwałym termodynamicznie uwodnionym glinianem wapniowym w warunkach normalnych. Natomiast monosiarczan jest nietrwały w normalnej temperaturze, lecz trwały w temperaturze przekraczającej 50°C . Wyniki te pozwalają na wyjaśnienie powstawania tak zwanego opóźnionego ettringitu [G3]. W trakcie obróbki cieplnej betonu w temperaturze przekraczającej 70°C ettringit nie jest trwały (zbyt mała zawartość siarczanów w cemencie), a zaczyna powstawać po obróbce, w trakcie dojrzewania betonu w wilgotnym środowisku. Jego krystalizacja powoduje niszczenie tego tworzywa, gdy naprężenia rozciągające przekraczają wytrzymałość betonu.

Pomimo rozległych badań związanych z powstawaniem ettringitu w zaczynie cementowym jednym z najważniejszych problemów do dzisiaj nie w pełni rozwiązanych jest wyjaśnienie mechanizmu ekspansji. Jest kilka hipotez na ten temat, a najważniejsze z nich są następujące:

- ciśnienie krystalizacji,
- ciśnienie osmotyczne,
- adsorpcja wody przez maleńkie krystality ettringitu.

Ciśnienie krystalizacji jest zjawiskiem znanym i potwierdzonym przez wielu autorów, między innymi w przypadku gipsu [J1,V1], a także w procesach ceramicznych [N1]. Jak wiadomo kryształ dowolnej fazy wzrastając i przy braku miejsca napotykać na opór wywiera ciśnienie rozsadzające, które może powodować powstawanie spękań w materiale, jeżeli jego wartość przekroczy wytrzymałość materiału na rozciąganie. Jak wiadomo wielkość tego ciśnienia będzie zależała od stopnia przesycenia fazy ciekłej w stosunku do ettringitu. Można to wyrazić wzorem:

$$P = \frac{RT}{V} \ln \frac{K}{K_s}$$

gdzie: P - ciśnienie krystalizacji w MPa,

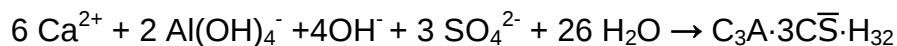
T - temperatura w stopniach K,

R - stała gazowa ($8,315 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$),

V - objętość molowa substancji ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$),

K/K_s - stopień przesycenia wyrażony jako stosunek aktywności.

Krystalizację ettringitu można wyrazić równaniem:

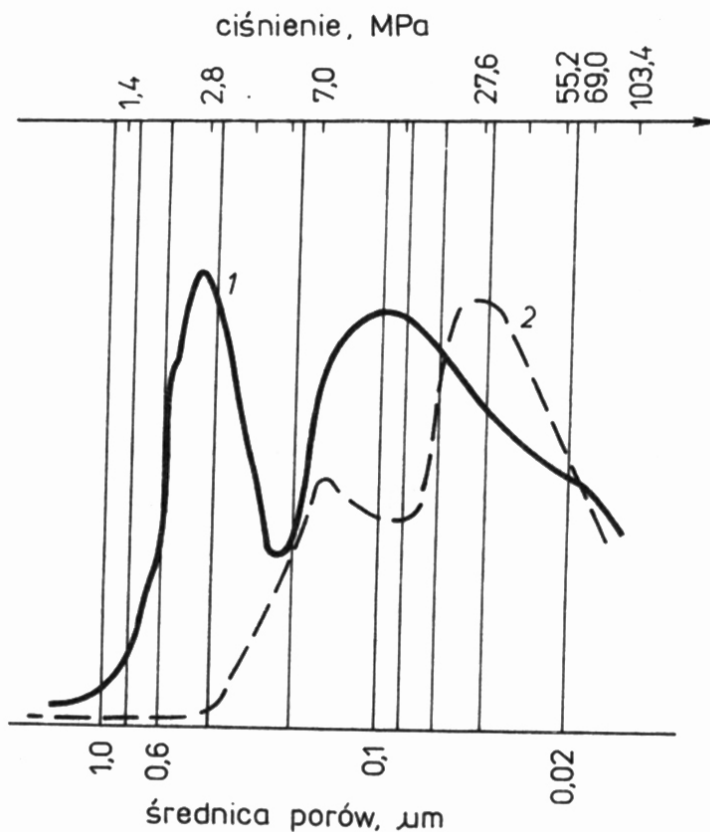


Iloczyn rozpuszczalności wyniesie więc:

$$K = (\text{Ca}^{2+})^6 \cdot (\text{Al}(\text{OH})_4^-)^2 \cdot (\text{OH}^-)^4 \cdot (\text{SO}_4^{2-})^3$$

Przykładowo można podać, że jeżeli $K/K_s = 2,4$ to $P = 3,0 \text{ MPa}$.

Hipoteza ciśnienia krystalizacji znajduje także uzasadnienie w stwierdzonej większej porowatości zaczynu w zakresie mezoporów od $0,2$ do $0,8 \mu\text{m}$, typowych dla powstawania ettringitu (rysunek 9). Te pory pojawiają się w zaczynie z cementu ekspansywnego po jednym dniu hydratacji, natomiast nie występują w typowych cementach portlandzkich. Z tego względu zaczyny z cementów ekspansywnych wyróżniają się większą porowatością od zaczynów z cementów portlandzkich.



Rys.9. Krzywe rozkładu porów w zaczynach z cementu ekspansywnego 1 i portlandzkiego 2 badane za pomocą porozymetrii rtęciowej [K3].

Znana jest także duża zdolność do krystalizacji ettringitu, który stanowi najłatwiej wykrywalną fazę krystaliczną w zaczynach z cementów portlandzkich, co również przemawia na korzyść hipotezy ciśnienia krystalizacji. Ukazało się także kilka prac, w których otrzymane wyniki przemawiają na korzyść hipotezy krystalizacji. Na przykład Ogawa i Roy [O1] prowadząc obserwacje mikrostruktury zaczynów stwierdzili, że kryształy ettringitu rozmieszczają się promieniście wokół ziaren siarczanoglinianu co odgrywa ważną rolę w procesie ekspansji. Do analogicznych wniosków doszli Rossetti A., Chiocchio G. i Paolini A. [R1].

Natomiast słabą stroną hipotezy wiążącej ekspansję z ciśnieniem krystalizacji jest znane zjawisko polegające na tym, że kryształy wzrastające z przesyconego roztworu nie są zdolne do wytwarzania ciśnienia, jeżeli inne kryształy w układzie mogą rosnąć swobodnie, nie napotykając przeszkód. Rozwiązaniem tej trudności jest przyjęcie, że ekspansję wywołuje przemiana *in situ* faz bezwodnych. Zakłada się w tym celu, że zdolne do reakcji kryształy fazy bezwodnej są otoczone koloidalnymi produktami hydratacji. Przez pory w warstwie koloidalnego żelu może do nich migrować roztwór elektrolitu, natomiast nie ma wolnej objętości, w której mogłyby krystalizować powstające hydraty. Jak wiadomo hydraty mają często wielokrotnie większą objętość od macierzystych faz bezwodnych. Na przykład w przypadku powstawania $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w wyniku hydratacji CaO wzrost objętości wynosi 95%, a w przypadku powstawania ettringitu z C_3A i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wzrost objętości wynosi 132%. Lokalna hydratacja bezwodnych ziaren wywołuje pęcznienie, niezależnie od stopnia krystaliczności powstających faz uwodnionych. Przemiana *in situ* jako mechanizm ekspansji została zaproponowana przez Mathera [M4] oraz Hansena [H1].

Z początkiem lat siedemdziesiątych Mehta [M2] wysunął hipotezę mechanizmu ekspansji, która zakłada, że koloidalne ziarna ettringitu wykazujące ujemny ładunek powierzchniowy i mające dużą powierzchnię właściwą, przyciągają dipole wodne, które otaczając cząstki tej fazy wywołują siły odpychania. Innymi słowy koloidalny ettringit, złożony z maleńkich kryształków hydrofilowych, chłonie wodę, co pociąga za sobą pęcznienie żelu. Hipotezę tę potwierdza zgodna opinia, że większa ekspansja zaczynu łączy się z występowaniem drobnych, koloidalnych kryształków ettringitu, tworzących się w nasyconych roztworach wodorotlenku wapniowego [S2].

Są jednak prace eksperymentalne, które podważają hipotezę Mehty. Najpoważniejszy materiał doświadczalny przedstawili Dron i Brivot [D2]. Przygotowali oni pastylki ze zmielonego ettringitu sprasowane pod ciśnieniem 50 MPa, o małej porowatości wynoszącej 17%. Pastylki zalane wodą praktycznie nie wykazywały pęcznienia, które wyniosło maksymalnie 0,4%. Natomiast powstawanie ettringitu in situ z siarczanoglinianu wapniowego powoduje wzrost objętości około 40% połączony z rozpadem próbek. Autorzy [D2] tych eksperymentów uważają, że hipoteza Mehty nie znajduje uzasadnienia, a przyczyną ekspansji jest ciśnienie krystalizacji.

Ostatnia hipoteza, która ma wielu zwolenników, zakłada że przyczyną ekspansji jest ciśnienie osmotyczne [T2]. Produkty hydratacji tworzą błonę półprzepuszczalną wokół bezwodnych ziaren, a jony migrują z roztworu do powierzchni tych ziaren, co prowadzi do wytworzenia znacznych różnic stężenia po obu stronach tej błony. Powstałe w wyniku tego gradienty stężenia powodują występowanie ciśnienia osmotycznego, które może osiągnąć znaczne wartości, przekraczające 50 MPa [S3,B2]. Są one wyższe od wytrzymałości zaczynu a co za tym idzie, prowadzą do mikrospekkań, a nawet do rozsadzania materiału.

Wyjaśnienie mechanizmu ekspansji ettringitu znacznie komplikuje znane zjawisko polegające na tym, że w pewnych przypadkach powstawanie znacznej ilości tej fazy w zaczynie, lub w zaprawie nie wywołuje ekspansji. Są to na przykład cementy żużlowo-anhydrytowe, lub belitowo-glinowo-siarczanowe. Skład tych pierwszych obejmuje 70%÷80% granulowanego żużla wielkopieczowego, 15%÷25% anhydrytu i 5% klinkieru portlandzkiego, a drugich 60% belitu, 15% brownmillerytu, 15% kompleksu Kleina i 10% anhydrytu. W obu rodzajach cementów powstają znaczne ilości ettringitu, który przyczynia się do wzrostu wytrzymałości, lecz nie powoduje ekspansji. Z cementów żużlowo-anhydrytowych wykonywano poważne konstrukcje betonowe, na przykład zaporę w Beervlei w Republice Południowej Afryki w latach 1954-1956 . Po ponad 40 latach eksploatacji pobrane próbki betonu wykazały jego klasę przekraczającą 120 MPa [G2]. Nie było śladów zniszczenia lub korozji stali. Matryca cementowa w tym betonie składała się z ettringitu i fazy C-S-H [G2].

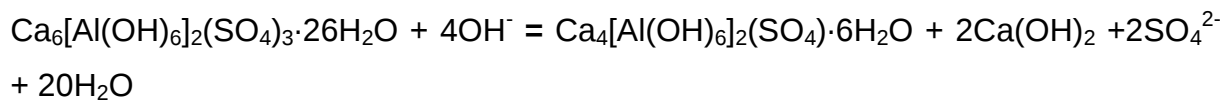
Podobnie dobrą jakość i dużą zawartość ettringitu, obok przeważającego udziału fazy C-S-H, wykazuje cement drugi, to jest cement belitowo-glinowo-siarczanowy. Jednak Wang i Glasser [W1] podają, że stopniowo zawartość ettringitu maleje na korzyść zawartości monosiarczanu. Dużą wytrzymałość początkową zapewnia ettringit, a następnie główną rolę przejmuje C-S-H. Nie występuje zjawisko ekspansji. Jednak zwiększenie zawartości anhydrytu w spoiwie może go przekształcić w cement ekspansywny. Trzeba bowiem przypomnieć, że podany wcześniej stosunek kompleks Kleina/anhydryt jest nawet mniejszy od tego stosunku w monosiarczanie. Jest to jednak podejście klasyczne; także w cemencie portlandzkim stosunek C_3A /gips jest mniejszy niż w przypadku monosiarczanu, a jego przekroczenie wywołuje ekspansję zaprawy. Stąd w normach ograniczenie ilości siarczanów definiowane jako zawartość SO_3 , lecz ilość powstającego w tych warunkach ettringitu jest znacznie mniejsza niż w przypadku cementu belitowo-glinowo-siarczanowego.

Pojawił się więc problem „dobrego” i „złego” ettringitu [T3]. Okazało się bowiem, że decydujące znaczenie ma pH fazy ciekłej w zaczynie, którą przede wszystkim zapewnia wodorotlenek wapnia. Jego dodatek do cementu belitowo-siarczanowego zmienia właściwości tego tworzywa przekształcając go w cement ekspansywny. Taylor [T4] uważa, że zagadnienie sprowadza się do zakresu dyfuzji jonów glinianowych $Al(OH)_4^-$. Stężenie tych jonów w fazie ciekłej zaczynu jest niewielkie i gdy stężenie innych jonów niezbędnych do utworzenia ettringitu będzie duże, to jony glinianowe nie będą mogły dyfundować daleko od faz stałych, będących ich źródłem (C_3A , $C_4A_3\bar{S}$). W przypadku nasyconego roztworu wodorotlenku wapniowego jest to spełnione i ettringit powstaje w obszarach o dużym przesyceniu, blisko źródła jonów glinianowych. W związku z tym ciśnienie krystalizacji może być znaczne. Gdy brakuje $Ca(OH)_2$ jony glinianowe mogą dyfundować dalej, w obszary w których przesycenie jest mniejsze i ciśnienie krystalizacji będzie w związku z tym także niezbyt wysokie.

Ostatnio Sherer [S3] powrócił do analizy ciśnienia krystalizacji dochodząc do warunków, w których ciśnienie to może osiągać znaczne wartości. Z jego analizy wynika, że warunki te są spełnione gdy wielkość poru nie przekracza 100 nm, a wzrastający kryształ ma także podobny wymiar. W tych warunkach może dojść do propagacji mikrorysy o zbliżonej wielkości. Biorąc pod uwagę przesycenie obliczone

przez Damidot i Glassera ([D4], które wynosi 3,0 Sherer w swojej analizie [S3] dochodzi do naprężenia rozrywającego na poziomie około 6,0 MPa.

Trzeba także pamiętać, że na powstawanie ettringitu duży wpływ będzie wywierał skład fazy ciekłej w zaczynie, a szczególnie stężenie jonów wapniowych. Można przypomnieć znaną zależność:



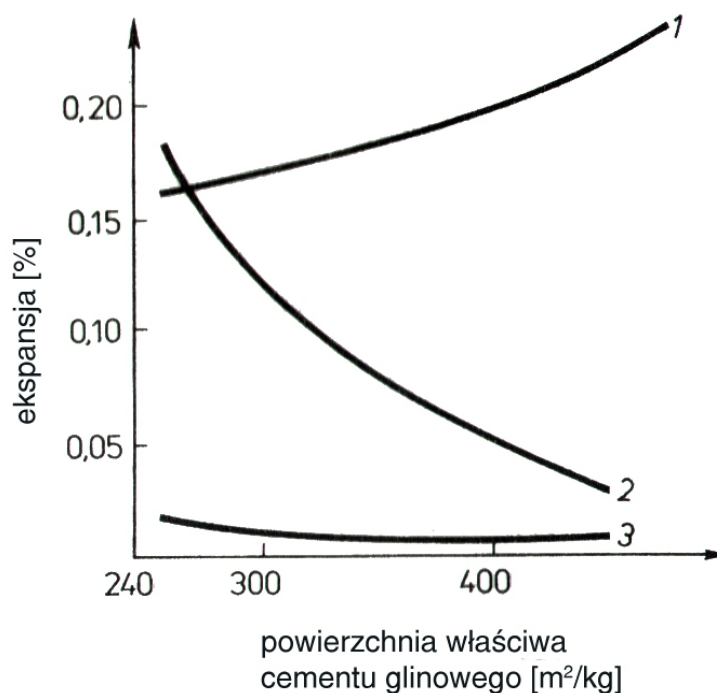
Wzrost stężenia wodorotlenków sodu lub potasu przesuwa równowagę w prawo, utrudniając powstawanie ettringitu.

3. Cel pracy i program badań

Z punktu widzenia technologicznego najważniejsze znaczenie ma określenie czynników decydujących o wielkości ekspansji, wytrzymałości zaprawy lub betonu, oraz powstającego ciśnienia towarzyszącego ekspansji. Ta ostatnia właściwość ma podstawowe znaczenie dla produkcji samosprężających się elementów betonowych.

Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że dotychczas brak jest opublikowanych prac badawczych łączących podstawowe właściwości cementów ekspansywnych z ciśnieniem ekspansji. Właściwości te będą zależały od wzrostu wytrzymałości matrycy z cementu portlandzkiego, a więc od jego składu fazowego i stopnia rozdrobnienia. Ten brak danych związanych z czynnikami decydującymi o naprężeniach, które mogą powstawać w zaprawach lub betonach otrzymywanych z cementów ekspansywnych jest zrozumiały, gdyż wiąże się z know-how producentów tych cementów.

Jeśli chodzi o skład cementu portlandzkiego tworzącego matrycę to mówi się jedynie o konieczności ograniczenia zawartości C_3A w tym cemencie. Pewne wnioski dotyczące stopnia rozdrobnienia składników cementu ekspansywnego z dodatkiem cementu glinowego można wyciągnąć z rysunku 10 [K4].



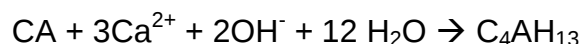
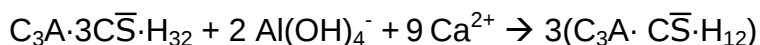
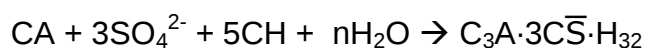
Rys.10. Wpływ stopnia rozdrobnienia różnych składników cementu ekspansywnego na wielkość ekspansji [K4]. Powierzchnia właściwa cementu portlandzkiego (wg. Blaine'a): 1–260 m²/kg, 2–330 m²/kg, 3–450 m²/kg

Z przebiegu krzywych na tym rysunku wynika, że na ekspansję korzystnie wpływa mała powierzchnia właściwa cementu portlandzkiego, stanowiącego matrycę. Gdy jest ona mała to wzrost stopnia rozdrobnienia składnika ekspansywnego zwiększa ekspansję. Natomiast gdy jest ona znaczna (duża wytrzymałość) obserwujemy zjawisko odwrotne. Duża powierzchnia właściwa cementu stanowiącego matrycę powoduje sytuację, w której powierzchnia składnika ekspansywnego nie odgrywa praktycznie żadnej roli.

Celem niniejszej pracy jest próba wyjaśnienia zależności pomiędzy składnikami będącymi źródłem jonów glinianowych, wielkością ich dodatku i stopniem rozdrobnienia, a właściwościami technologicznymi otrzymanego tworzywa, przede wszystkim z wielkością ekspansji i jej ciśnieniem. Badaniami objęto także wpływ stosunku $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ na te właściwości cementu ekspansywnego.

Takie ukierunkowanie celu pracy wiąże się przede wszystkim z pewnym niedostatkiem właściwości cementu ekspansywnego, związanym z za małą wielkością naprężeń rozszerzających powstających w tych cementach. Nie jest to pożądane przede wszystkim z punktu widzenia prac naprawczych związanych z usuwaniem uszkodzeń konstrukcji betonowych.

Te czynniki powinny mieć duży wpływ na szybkość i ilość powstającego ettringitu. Ilość składnika glinonośnego ma bezpośredni wpływ na powstawanie ettringitu bowiem wprowadza do roztworu jony glinianowe. Stopień rozdrobnienia wpływa na szybkość reakcji wody ze składnikiem glinonośnym, jest to bowiem reakcja heterogeniczna i szybkość rozpuszczania tej fazy będzie rosła z jej powierzchnią właściwą. W końcu stosunek $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ będzie określał w sposób bezpośredni ilość powstającego ettringitu, wyznaczając stężenie jonów siarczanowych w fazie ciekłej zaczynu. Gdy stężenie to spadnie poniżej iloczynu rozpuszczalności ettringitu to zacznie powstawać monosiarczan, a dalsze zmniejszenie tego stężenia spowoduje krystalizację hydratów glinianów wapniowych. Można to przedstawić przykładowo w formie schematycznych równań w przypadku glinianu monowapniowego:



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4. Materiały stosowane do badań

Zaczyny do badań ekspansji sporządzano z następujących składników:

- cementu nie zawierającego glinianu trójwapniowego (C_3A), uzyskanego przez zmielenie specjalnego klinkieru przemysłowego, bez dodatku gipsu, zwanego w dalszej części pracy matrycą cementową,
- glinianu monowapniowego (CA) uzyskanego przez prażenie mieszaniny węglanu wapniowego ($CaCO_3$) i wodorotlenku glinu ($Al(OH)_3$), oba składniki o stopniu czystości cz.d.a. Po wymieszaniu składników formowano z otrzymanej mieszaniny pod małym ciśnieniem pastylki, które poddawano wstępnie dekarbonatyzacji w temperaturze $900^{\circ}C$ w czasie 30 minut, a następnie prażono w piecu laboratoryjnym w temperaturze $1400^{\circ}C$ przez 2 godziny. Prażenie powtarzano dwukrotnie, z pośrednim mieleniem próbek,
- kompleksu Kleina ($C_4A_3\bar{S}$), uzyskanego przez prażenie mieszaniny węglanu wapniowego, wodorotlenku glinu i siarczanu wapnia ($CaSO_4$), wszystkie składniki o stopniu czystości cz.d.a. Zastosowana metoda syntezy była taka sama jak w przypadku syntezy CA, jedynie temperatura końcowego prażenia wynosiła w tym przypadku $1300^{\circ}C$
- gipsu z odsiarczania spalin,
- Tlenku wapnia, otrzymanego przez wyprażenie wodorotlenku wapnia, o stopniu czystości cz.d.a., w $1400^{\circ}C$ przez 1 godzinę (tlenek wapnia syntezowano w warunkach zgodnych z warunkami podanymi w [T1]).

Skład chemiczny klinkieru i obliczony metodą Bogue'a jego skład mineralny, podano w tablicach 1 i 2.

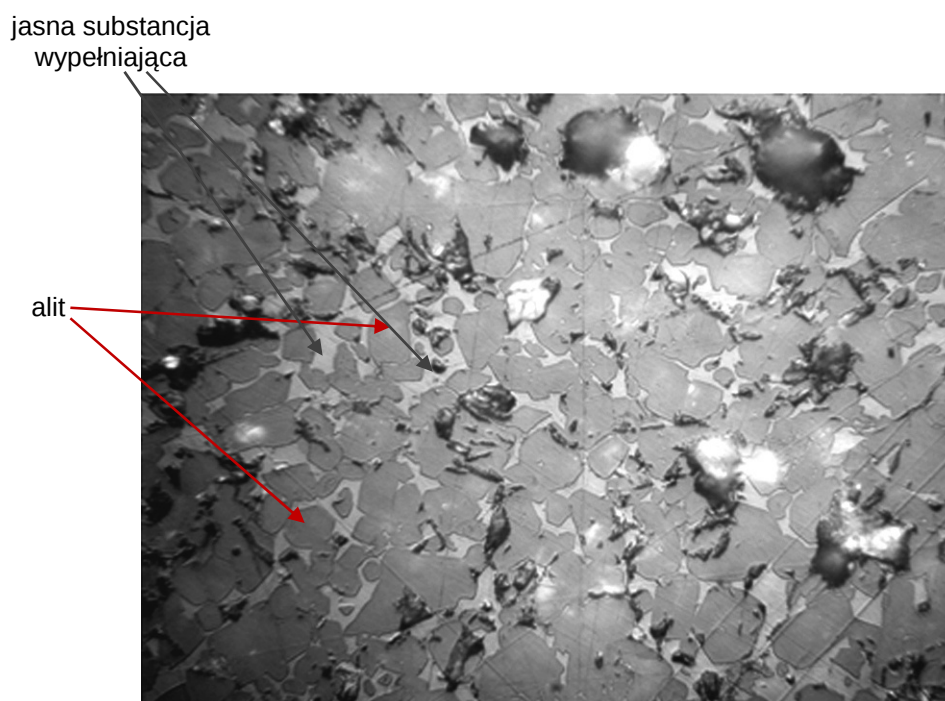
Tablica 1. Skład chemiczny klinkieru w % masowych.

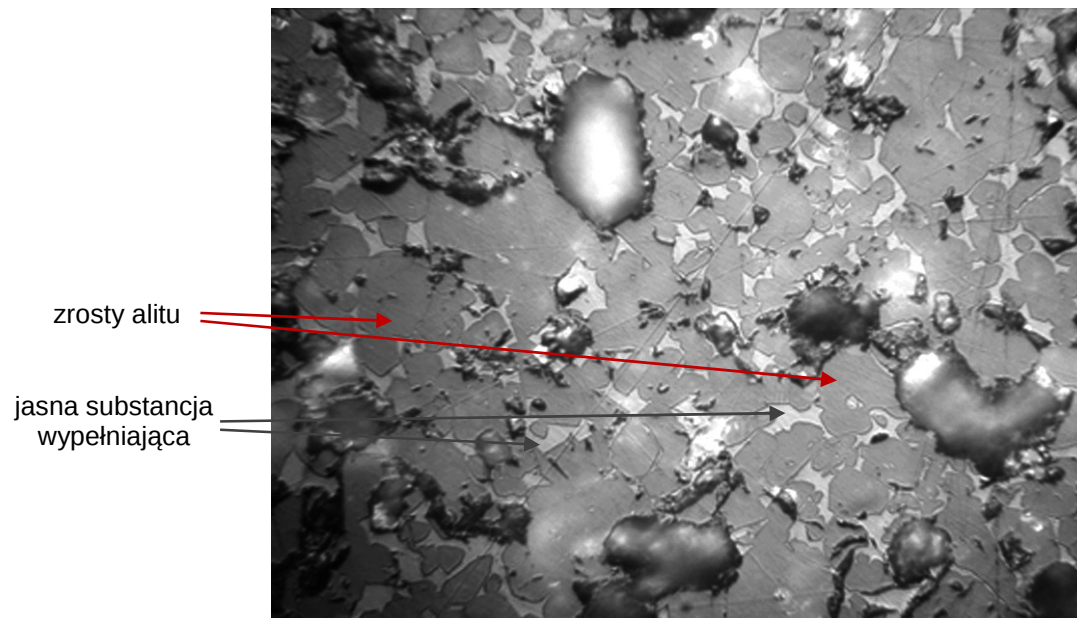
Strata prażenia	0,13%
SiO_2	22,40%
CaO	65,04%
MgO	0,91%
Fe_2O_3	6,52%
Al_2O_3	4,03%
SO_3	0,15%
$CaO_{(w)}$	0,17%
Na_2O	0,21%
K_2O	0,13%
Na_2O_e	0,30%
Reszta	0,01%

Tablica 2. Skład mineralny klinkieru w %

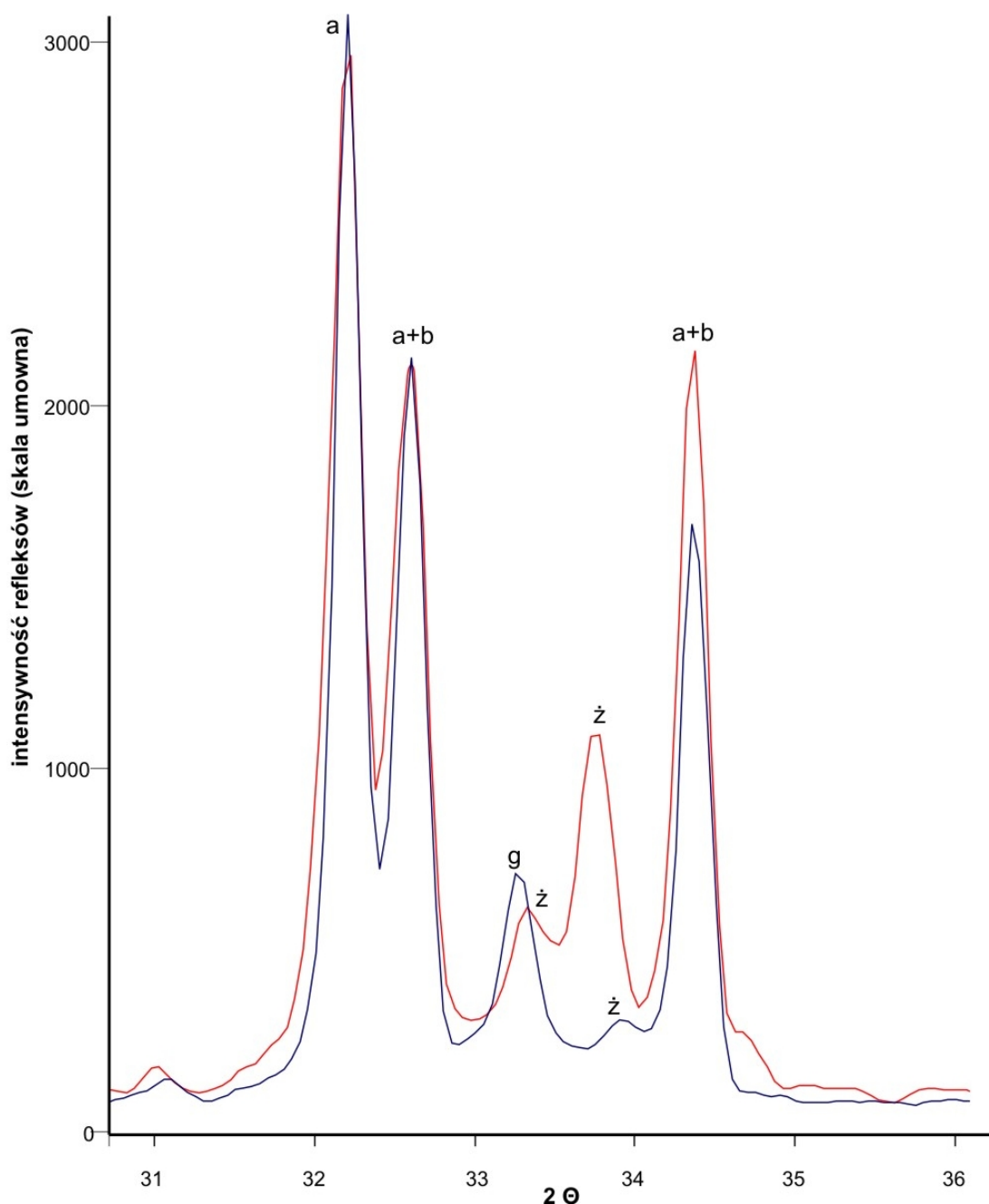
C_3S	58,0
C_2S	20,0
C_3A	0,0
C_4AF	20,0
CaOw	0,2

Przeprowadzono badania mikroskopowe klinkieru pod mikroskopem optycznym, w świetle odbitym. Badania te wykazały, że klinkier zawiera głównie małe kryształy alitu, o wymiarach od 20 do 40 μm , tworzące z reguły zrosty (rysunki 11i12). Badania te potwierdziły występowanie w klinkierze belitu o wymiarach od 5 do 30 μm . Ilość substancji wypełniającej, złożonej wyłącznie z brownmillerytu jest niewielka. Jak można było oczekiwać nie znaleziono także glinianu trójwapniowego. Także bardzo mała zawartość wolnego wapna nie pozwoliła na jego wykrycie pod mikroskopem optycznym.

Rys.11. Klinkier bez C_3A , kryształy alitu, jasna substancja wypełniająca.



Rys.12. Klinkier bez C_3A , zrosty kryształów alitu, jasna substancja wypełniająca.



Rys.13. Dyfraktogramy klinkierów: ----- stosowanego w badaniach, brak refleksu C_3A , a tylko refleksy C_4AF , oznaczone jako „ż” (żelaziany) i refleksy C_3S i C_2S , oznaczone jako a+b (alit i belit), oraz klinkieru ----- zawierającego 9% C_3A (refleks g).

Obserwacje mikroskopowe znajdują pełne potwierdzenie w badaniach rentgenograficznych (rysunek 13). Na dyfraktogramie cementu stosowanego w badaniach, brak jest refleksu C_3A .

Oznaczono wytrzymałość cementu, uzyskanego przez zmielenie klinkieru przemysłowego (Tablica 1) do powierzchni właściwej wynoszącej $250 \text{ m}^2/\text{kg}$

(wg Blaine'a). Zaprawę sporządzano zgodnie z normą PN EN 196-1. Rozpływ zaprawy o stosunku $w/c = 0,5$ oznaczony na stoliku wstrząsowym wynosił 168 mm, a czas jej wiązania badany na 10 próbkach zawarty był w przedziale od 80 do 100 minut (początek wiązania) oraz od 120 do 140 minut (koniec wiązania).

Otrzymane wyniki zmierzonej wytrzymałości podano w tablicy 3.

Tablica 3. Wytrzymałość cementu portlandzkiego.

Wytrzymałość					
2d		7d		28d	
na zginanie MPa	na ściskanie MPa	na zginanie MPa	na ściskanie MPa	na zginanie MPa	na ściskanie MPa
0,0	4,9 - 4,6	3,2	15,8 – 16,2	5,5	36,6 – 35,8
0,0	4,8 - 0,6	2,9	15,6 – 16,3	5,6	36,6 – 37,1
0,0	4,8 - 4,6	3,1	16,1 – 15,6	5,6	37,5 – 37,5
	4,8	3,1	15,9	5,6	36,9

Jak z powyższej tablicy wynika jest to cement CEM I 32,5.

Rozdrobnienie pozostałych składników cementów ekspansywnych było następujące:

- gips z odsiarczania spalin, $S = 400 \text{ m}^2/\text{kg}$,
- kompleks Kleina ($C_4A_3\bar{S}$) rozdrobniono do trzech powierzchni właściwych: $200 \text{ m}^2/\text{kg}$, $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ i $400 \text{ m}^2/\text{kg}$.
- glinian monowapniowy (CA) identycznie jak kompleks Kleina, rozdrobniono także do trzech powierzchni właściwych: $200 \text{ m}^2/\text{kg}$, $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ i $400 \text{ m}^2/\text{kg}$,
- Tlenek wapnia (CaO), złożony był z ziaren mniejszych od $60 \mu\text{m}$.

Stopień rozdrobnienia gipsu dwuwodnego ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i tlenku wapnia (CaO) zastosowanego w badaniach cementów ekspansywnych utrzymywano na jednakowym poziomie.

Przygotowano cztery warianty spoiw w których matrycę stanowił zawsze cement bez C_3A , zmielony do trzech powierzchni właściwych $150 \text{ m}^2/\text{kg}$, $250 \text{ m}^2/\text{kg}$, $350 \text{ m}^2/\text{kg}$ (wg. Blaine'a) (Tablica 2):

1. Spoiwo składające się ze zmiennej ilości kompleksu Kleina ($C_4A_3\bar{S}$), gipsu dwuwodnego ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i wapna (CaO) przy czym powierzchnia właściwa kompleksu Kleina zmieniała się następująco: $200 \text{ m}^2/\text{kg}$, $300 \text{ m}^2/\text{kg}$, $400 \text{ m}^2/\text{kg}$.

2. Spoiwo składające się ze zmiennej ilości glinianu monowapniowego (CA), gipsu dwuwodnego ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i wapna (CaO), równocześnie powierzchnia właściwa glinianu monowapniowego miała następujące rozdrobnienie:
200 m²/kg, 300m²/kg, 400 m²/kg.
3. Spoiwo zawierające mniejszy stosunek gips/kompleks Kleina i zmienną ilość wapna (CaO), w stosunku do składu spoiw podanych w punkcie 1.
4. Spoiwo zawierające mniejszy stosunek gips/glinian monowapniowy i zmienną ilość wapna, w stosunku do składu spoiw podanych w punkcie 3.

Skład ilościowy oraz stopień rozdrobnienia składników badanych cementów ekspansywnych zawierających jako czynnik ekspansywny:

- a) kompleks Kleina podano w tablicy 4,
- b) glinian monowapniowy podano w tablicy 5.

Tablica 4. Cementy ekspansywne z kompleksem Kleina.

Cement ekspansywny nr	Skład cementu ekspansywnego, %				Rozdrobnienie składników, m ² /kg	
	Matryca cementowa	Kompleks Kleina (C ₄ A ₃ $\bar{S}$)	Gips dwuwodny	Wapno (CaO)	Kompleks Kleina (C ₄ A ₃ $\bar{S}$)	Matryca cementowa
1	76	6	15	3	200	250
2	76	6	15	3	300	250
3	76	6	15	3	300	250
4	76	6	15	3	400	250
5	77	6	13	4	300	250
6	80	6	14	0	300	250
7	83	7	10	0	300	250
8	79	7	10	4	300	250
9	83	7	10	0	300	350
10	79	7	10	4	300	350
11	79	7	10	4	300	150
12	76	6	15	3	200	250
13	79	7	14	0	300	250
14	76	7	13	4	300	250
15	73	7	16	4	200	250
16	73	7	16	4	300	250
17	73	7	16	4	400	250
18	81	8	11	0	300	350
19	78	8	10	4	400	350
20	81	8	11	0	400	350
21	81	8	11	0	200	350
22	73	7	16	4	300	250
23	73	7	16	4	200	250
24	72	8	15	5	300	250
25	78	8	14	0	300	250
26	75	8	13	4	300	250
27	70	8	18	4	200	250
28	70	8	18	4	300	250
29	76	8	12	4	300	250
30	70	8	18	4	400	250
31	70	8	18	4	300	250
32	70	8	18	4	200	250
33	73	10	13	4	300	250
34	76	10	14	0	300	250
35	76	8	13	3	300	250
36	85	7	4	4	300	250
37	82	8	5	5	300	250
38	81	9	5	5	300	250

Tablica 5. Cementy ekspansywne z glinianem monowapniowym.

Cement ekspansywny nr	Skład cementu ekspansywnego, %				Rozdrobnienie składników, m ² /kg	
	Matryca cementowa	CA	Gips dwuwodny	Wapno (CaO)	CA	Matryca cementowa
1	75	5	16	4	200	250
2	73	5	18	4	200	250
3	70	6	20	4	200	250
4	75	5	16	4	300	250
5	73	5	18	4	300	250
6	70	6	20	4	300	250
7	83	6	7	4	300	250
8	78	6	12	4	300	250
9	75	5	16	4	400	250
10	73	5	18	4	400	250
11	70	6	20	4	400	250
12	82	6	12	0	300	250
13	82	6	12	0	300	350
14	79	7	14	0	300	350
15	76	7	13	4	300	250
16	77	7	12	4	300	350
17	78	6	12	4	400	350
18	77	7	12	4	300	250
19	78	6	12	4	400	250
20	78	7	15	0	300	250
21	75	6	15	4	300	250
22	80	6	14	0	300	250
23	82	6	12	0	300	150
24	75	6	15	4	300	250
25	73	5	18	4	300	250
26	83	5	12	0	300	250
27	79	5	12	4	300	250
28	81	7	12	0	300	250
29	76	7	13	4	300	250
30	82	6	12	0	200	350
31	82	6	12	0	400	350
32	75	6	19	0	300	250
33	79	6	15	0	300	250
34	73	6	17	4	300	250
35	71	6	19	4	300	250
36	80	6	10	4	300	250
37	76	6	14	4	300	250

Składy sporządzanych cementów miały na celu zbadanie wpływu kilku podstawowych czynników, a przede wszystkim rodzaju stosowanych składników będących źródłem jonów glinianowych (kompleks Kleina i glinian monowapniowy), ich ilości i stopnia rozdrobnienia, na wielkość naprężenia powstającego w próbkach zapraw, oraz na zmiany liniowe wymiarów tych próbek. Badaniami objęto więc wpływ następujących czynników:

- zawartości składników ekspansywnych, to znaczy kompleksu Kleina i CA,
- powierzchni właściwych tych dodatków ekspansywnych,
- stosunku gipsu do składnika ekspansywnego w zakresie od stechiometrii odpowiadającej ettringitowi, do około 50% tej wartości,
- powierzchni właściwej cementu portlandzkiego (matryca cementowa).

5. Zakres i metody badań

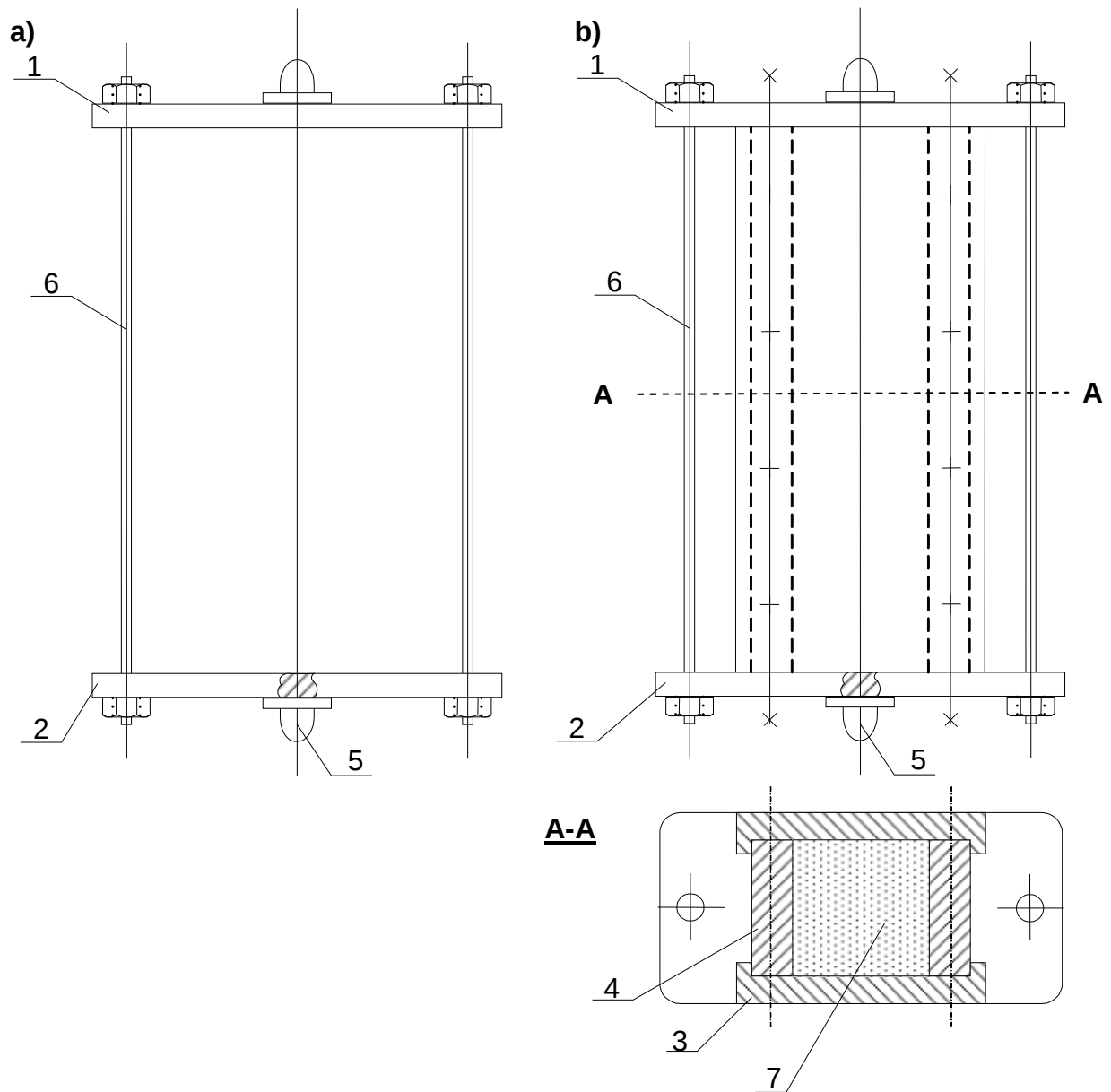
Zakres badań obejmował określenie trzech właściwości zaczynów:

- Półilościowy pomiar rentgenograficzny zawartości ettringitu po 1 h, 4 h, 24 h, 36 h i 60 h hydratacji, w wybranych zaczynach. Jako metodę do określenia ilości ettringitu zastosowano dyfrakcję rentgenowską,
- Pomiar rozszerzalności próbek zaprawy normowej, jednak o stosunku w/c wynoszącym 0,27, w celu uzyskania konsystencji gęstoplastycznej. Zaprawy przechowywano przez 7 dni w wodzie, a następnie w powietrzu o wilgotności 100%, w obu przypadkach w temperaturze 20°C,
- Pomiar naprężenia powstającego w próbkach zaprawy, umieszczonej w aparacie ograniczającym w trzech kierunkach x, y, z jej rozszerzalność. Skład zapraw które służyły do pomiaru naprężenia był następujący: cement 300 g, piasek normowy 300 g, woda 80 ml, konsystencja gęstoplastyczna

Trzeba dodać, że w celu rentgenograficznego przeprowadzenia półilościowej analizy zawartości ettringitu w próbkach zaczynu, przerywano hydratację tych zaczynów po odpowiednim czasie (1, 4, 24, 36, 60 godzin) przemywając próbki acetonem, a następnie eterem i susząc w 40°C, w powietrzu wolnym od CO₂. Stosowano zaczyny o wskaźniku w/c wynoszącym 0,5 które dojrzewały w powietrzu o wilgotności względnej bliskiej 100%, w temperaturze 20°C. Do analizy wybrano refleks ettringitu, odpowiadający wartości $d = 973$ pm i porównywano jego względną intensywność w stosunku do linii fluorytu o $d = 315$ pm, który stanowił wzorzec wewnętrzny. Dodatek fluorytu wynosił 10% masowych.

Do pomiaru naprężeń powstających w próbkach cementu ekspansywnego zastosowano specjalnie skonstruowany aparat, który pokazano na rysunku 14. Został on wykonany ze stali nierdzewnej, a pręty stanowiące ramkę dynamometryczną ze stali 1H18N9T.

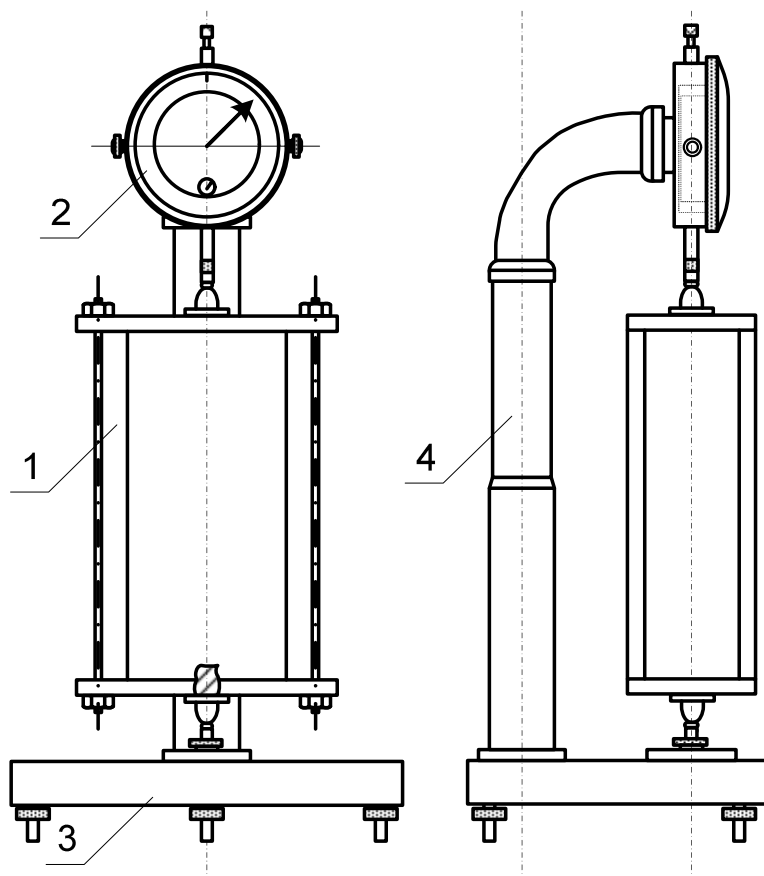
Aparat ten ogranicza ekspansję w trzech kierunkach x, y, z, w związku z czym nie ma możliwości zniszczenia próbki, nawet wtedy gdy naprężenie rozrywające przekracza jej wytrzymałość. Naprężenia są więc mierzone nawet w przypadku, gdy próbki nie mające takich ograniczeń ulegają rozpadowi. Na rysunku 15 pokazano formę na stanowisku pomiarowym, wyposażonym w czujnik, który pozwala na mierzenie liniowych zmian formy. Jest to czujnik aparatu Graf-Kaufmanna [K11], pozwalający na pomiar zmian liniowych z dokładnością do 0,01 mm.



Rys.14. Ramka dynamometryczna (a) i urządzenie dynamometryczne (b) o wymiarach 40x40x160 mm do badania naprężeń w próbkach z cementu ekspansywnego.

1, 2 - podstawa górna i dolna
 3 - płyty czołowe
 4 - płyty boczne

5 - bolce pomiarowe
 6 - pręty oporowe
 7 - próbka



Rys.15. Stanowisko do pomiaru odkształceń liniowych (ekspansji) próbek z cementu ekspansywnego.

- 1- urządzenie dynamometryczne (o wymiarach 40 x 40 x 160 mm) do badania naprężeń w próbkach z cementu ekspansywnego,
- 2- czujnik aparatu Graf-Kaufmanna (dokładność wskazań 0,01 mm),
- 3- podstawa aparatu Graf-Kaufmanna,
- 4- ramię aparatu Graf-Kaufmanna,

Samonapężeniem cementu ekspansywnego przyjęto nazywać takie napężenie, które wykazuje próbka zaprawy cementowo-piaskowej (o stosunku c:p = 1:1 przy normatywnej ilości wody zarobowej (w), odniesione do pola przekroju poprzecznego tej próbki, prostopadłego do kierunku usytuowanego zbrojenia (formy), ograniczającego swobodę odkształceń [K6].

Samonapężenia cementu ekspansywnego określa się zwykle w badaniach próbek zaprawy w formie beleczek o wymiarach 40x40x160 mm. Urządzenia dynamometryczne mogą mieć także kształt pierścienia [K6]. Na podstawie pomiarów odkształceń urządzeń dynamometrycznych wylicza się napężenia w próbce zaprawy, mierzone w MPa.

Ramka dynamometryczna składa się z następujących elementów (rysunek 14):

- dwóch płyt czołowych zaopatrzonych w bolce służące do pomiaru zmian liniowych,
- dwóch prętów stalowych o zdefiniowanym przekroju, długości i sprężystości, łączących dwie płyty czołowe.

Forma stalowa o wymiarach wewnętrznych 40x40x160 mm nie ma płyt czołowych (rolę płyt czołowych pełnią w tym przypadku płyty wchodzące w skład ramki dynamometrycznej). Formę wypełnia się badaną zaprawą z cementu ekspansywnego.

Jak już wspomniano aparat Graf-Kaufmanna służy do pomiaru zmian liniowych próbek zapraw o wymiarach 40x40x160 mm. Został on odpowiednio dostosowany do umieszczania w nim formy dynamometrycznej (rysunek 15), wypełnionej zaprawą z cementu ekspansywnego.

Zaprawa przeznaczona do badań naprężeń spełniała następujące wymagania:

- średnica rozplwu po 20 wstrząsach na stoliku wstrząsowym wynosiła od 12,0 do 14,5 cm,
- stosunek masy cementu ekspansywnego (c) do masy piasku normowego (p) (spełniającego wymagania normy PN-EN 196-1) wynosił: $c:p = 1:1$,
- wskaźnik w/c wynosił 0,27.

Ta właściwa ilość wody zarobowej (w) odpowiadała takiej konsystencji zaprawy, przy której średnica rozplwu zaprawy po 20 wstrząsach na stoliku wstrząsowym wynosiła $12,0 \div 14,5$ cm.

Zaprawę do badań naprężeń przygotowywano w normowej mieszarce do zapraw, spełniającej wymagania normy PN-EN 196-1. Po wymieszaniu składników zaprawy (woda, cement, piasek), określano jej rozplw na stoliku wstrząsowym. W przypadku nie uzyskania przez zaprawę po 20 wstrząsach średnicy rozplwu w wymaganym przedziale tj. $12,0 \div 14,5$ cm, przygotowywano nową porcję zaprawy z nieznacznie skorygowaną ilością wody zarobowej i ponownie oznaczano jej rozplw. Tak przygotowaną zaprawę wprowadzano do formy i zagęszczając ją ręcznie za pomocą ubijaka, formowano z niej próbkę o wymiarach 40x40x160 mm. Po zagęszczeniu i uformowaniu próbki z zaprawy, formę zamykano i umieszczano w aparacie Graf-Kaufmanna w celu pomiaru wyjściowego przez czujnik pomiarowy, który ustawiano na odczyt zerowy. Następne pomiary zmian liniowych beleczki

prowadzono co 24 godziny aż do momentu, po którym próbka nie wykazywała już dalszych odkształceń.

Siła ekspansji wywołująca naprężenie w próbce opisana jest następującym wzorem:

$$P = \frac{\Delta L \cdot E \cdot F}{L} \quad (1)$$

Natomiast naprężenie w próbce zaprawy wywołane siłą ekspansji wyrażone jest następująco:

$$\sigma = \frac{P}{S} \quad (2)$$

Ostatecznie wartość naprężenia w próbce zaprawy obliczano za pomocą zależności:

$$\sigma = \frac{\Delta L \cdot E \cdot F}{L \cdot S} \quad (3)$$

gdzie:

σ - naprężenie w próbce zaprawy wywołane siłą ekspansji, MPa,

ΔL - przyrost długości prętów stalowych w ramce dynamometrycznej, mm,

E - moduł sprężystości prętów wykonanych ze stali 1H18N9T, stanowiących ramkę dynamometryczną ($2,1 \cdot 10^5$ N/mm²),

F - przekrój dwóch prętów stalowych stanowiących ramkę dynamometryczną, mm².

Powierzchnia tego przekroju wynosi:

$$2 \cdot \frac{\pi d^2}{4} = 2 \cdot \frac{\pi (3,5)^2}{4} = 19,24 \text{ mm}^2$$

L – długość początkowa prętów stalowych - 185 mm,

S_{bel} – nominalna powierzchnia przekroju badanej próbki (beleczi o wymiarach 40x40x160 mm) zaprawy - 1600 mm².

Po wstawieniu wyżej podanych wartości do wzoru (3), powstające naprężenie w próbce zaprawy obliczano za pomocą następującego wyrażenia:

$$\sigma = \frac{\Delta L \cdot E \cdot F}{L \cdot S_{bel}} = \frac{\Delta L \cdot 2,1 \cdot 10^5 \cdot 19,24}{185 \cdot 1600} = 13,65 \Delta L \text{ MPa}$$

W czasie wykonywania tej pracy, wszystkie naprężenia badano na trzech próbkach i jako wartość analizowaną przyjmowano średnie z trzech wyników. Wyniki te nie różniły się więcej niż $\pm 3\%$. W przypadku większych różnic zwiększano ilość analizowanych próbek tak aby różnice nie przekraczały podanej wyżej wartości.

6. Wyniki badań

6.1. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających kompleks Kleina o powierzchni właściwej 200 m²/kg.

Wyniki badań zawartości ettringitu w zaczynach z cementów ekspansywnych nr 1,15,27 zawierających kompleks Kleina podano w tablicy 6, wyniki ekspansji w tablicy 7, a naprężenia w zaprawie z cementu ekspansywnego nr 27 w tablicy 8.

Tablica 6. Zawartość ettringitu w cementach ekspansywnych nr 1,15,27.

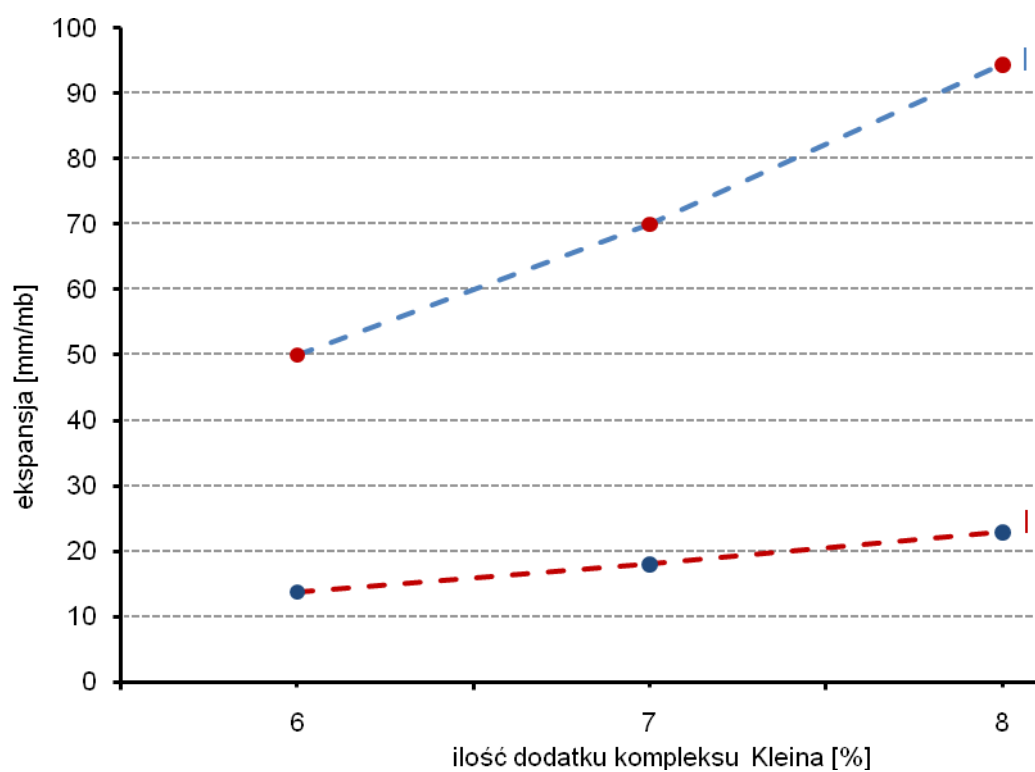
Cement ekspansywny nr	Rodzaj dodatku	Ilość dodatku %	Powierzchnia dodatku m ² /kg	Czas hydratacji h	Intensywność linii ettringitu d = 973 pm
1	$C_4A_3\bar{S}$	6	200	1	23
				4	27
				24	50
				36	58
				60	62
15	$C_4A_3\bar{S}$	7	200	1	26
				4	36
				24	56
				36	58
				60	63
27	$C_4A_3\bar{S}$	8	200	1	24
				4	31
				24	60
				36	62
				60	69

Stosunek gipsu do kompleksu Kleina w tych cementach był bliski stechiometrii powstawania ettringitu.

Wyniki półilościowych pomiarów zawartości ettringitu w zaczynie można podsumować następująco: zawartość ettringitu ulega nieznacznemu zwiększeniu wraz ze wzrostem dodatku kompleksu Kleina do cementu ekspansywnego. Natomiast występuje dobra korelacja zawartość kompleksu Kleina – ekspansja (rysunek 16). Świadczy to pośrednio o tworzeniu się większej ilości ettringitu w próbkach bogatszych w kompleks Kleina

Tablica 7. Ekspansja zapraw z cementów ekspansywnych nr 1,15,27.

Cement ekspansywny nr	w/c zaprawy	Wielkość ekspansji po dniach, mm/m					
		w wodzie					
		w powietrzu					
1	0,27	6h	1d	2d	3d	4d	7d
		3,79	6,69	7,88	9,60	13,80	50,00
		8d	9d	14d			
		53,75	62,50	Rozpad			
15	0,27	6h	1d	2d	3d	4d	7d
		3,33	7,06	8,56	11,56	18,00	70,00
		8d	9d	14d			
		84,40	101,30	Rozpad			
27	0,27	6h	1d	2d	3d	4d	7d
		3,18	8,25	10,19	14,25	22,90	94,40
		8d	9d	14d			
		108,80	123,80	Rozpad			

Rys.16. Zależność ekspansji (po 4 dniach – I, po 7 dniach – II) od ilości kompleksu Kleina ($S=200 \text{ m}^2/\text{kg}$). (Tablica 7)

Wszystkie zaprawy z cementów ekspansywnych z kompleksem Kleina i dodatkiem gipsu w stosunku bliskim stechiometrycznemu odpowiadającemu powstawaniu ettringitu uległy rozpadowi pomiędzy 9 a 14 dniem dojrzewania w powietrzu.

Tablica 8. Naprężenie w zaprawie z cementu ekspansywnego nr 27.

Cement ekspansywny nr	$\Delta L_{\max}$ mm	Naprężenie MPa
27	0,20	2,73

Zaprawa z cementu ekspansywnego z największym dodatkiem kompleksu Kleina wynoszącym 8%, wykazała naprężenie przekraczające nieznacznie 2,7 MPa.

6.2. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających kompleks Kleina o powierzchni właściwej 300 m²/kg.

Wyniki badań zawartości ettringitu w zaczynach z cementów ekspansywnych nr 2,16,28 zawierających kompleks Kleina podano w tablicy 9, wyniki ekspansji w tablicy 10, a naprężenia w zaprawie z cementu ekspansywnego nr 28 w tablicy 11.

Tablica 9. Zawartość ettringitu w cementach ekspansywnych nr 2,16,28.

Cement ekspansywny nr	Rodzaj dodatku	Ilość dodatku %	S dodatku m ² /kg	Czas hydratacji h	Intensywność linii ettringitu d = 973 pm
2	$C_4A_3\bar{S}$	6	300	1	25
				4	30
				24	60
				36	65
				60	69
16	$C_4A_3\bar{S}$	7	300	1	25
				4	36
				24	62
				36	60
				60	61
28	$C_4A_3\bar{S}$	8	300	1	23
				4	35
				24	59
				36	63
				60	66

Z tablicy 9 wynika, że nie występuje korelacja: dodatek kompleksu Kleina – ilość powstającego ettringitu.

Tablica 10. Ekspansja zapraw z cementów ekspansywnych nr 2,16, 28.

Cement ekspansywny nr	w/c zaprawy	Wielkość ekspansji po dniach, mm/m					
		dojrzewanie w wodzie					
		dojrzewanie w powietrzu					
2	0,27	6h	1d	2d	3d	4d	7d
		3,58	3,56	4,50	6,00	9,06	30,88
		8d	9d	10d	11d	14d	-
		44,37	48,75	51,88	53,13	Rozpad	-
16	0,27	6h	1d	2d	3d	4d	7d
		3,47	3,94	5,19	7,50	12,19	48,75
		8d	9d	10d	11d	14d	-
		64,38	73,75	78,13	80,00	Rozpad	-
28	0,27	6h	1d	2d	3d	4d	7d
		2,84	4,94	6,94	11,40	20,69	Rozpad
		-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-

Tablica 11. Naprężenie w zaprawie z cementu ekspansywnego nr 28.

Cement ekspansywny nr	$\Delta L_{\max}$ mm	Naprężenie MPa
28	0,19	2,59

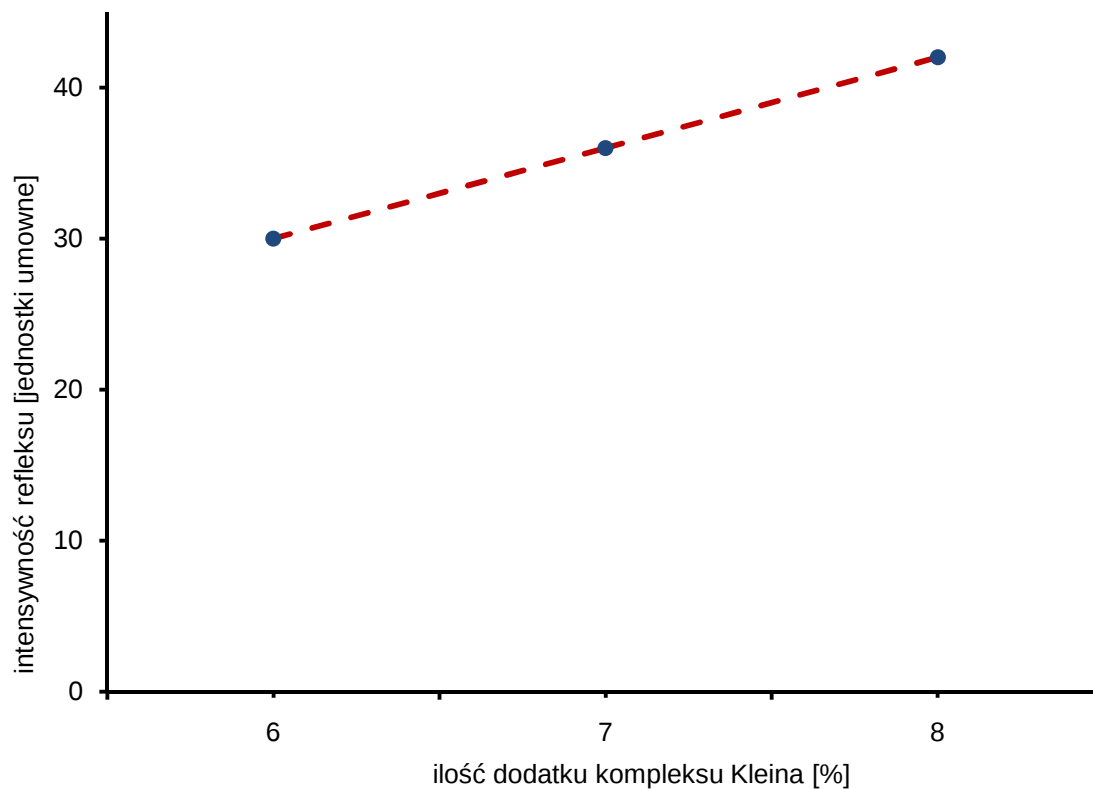
Jak widać z porównania naprężeń podanych w Tablicach 8 i 11 zwiększenie stopnia rozdrobnienia kompleksu Kleina w zakresie 200 – 300 m²/kg nie powoduje przyrostu naprężenia w próbkach. Takie naprężenie zmierzone w próbce z dodatkiem kompleksu Kleina o powierzchni 400 m²/kg osiągało taki sam poziom jak w próbce z tym dodatkiem o powierzchni 200 m²/kg (Tablice 8 i 14)

6.3. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających kompleks Kleina o powierzchni właściwej 400 m²/kg.

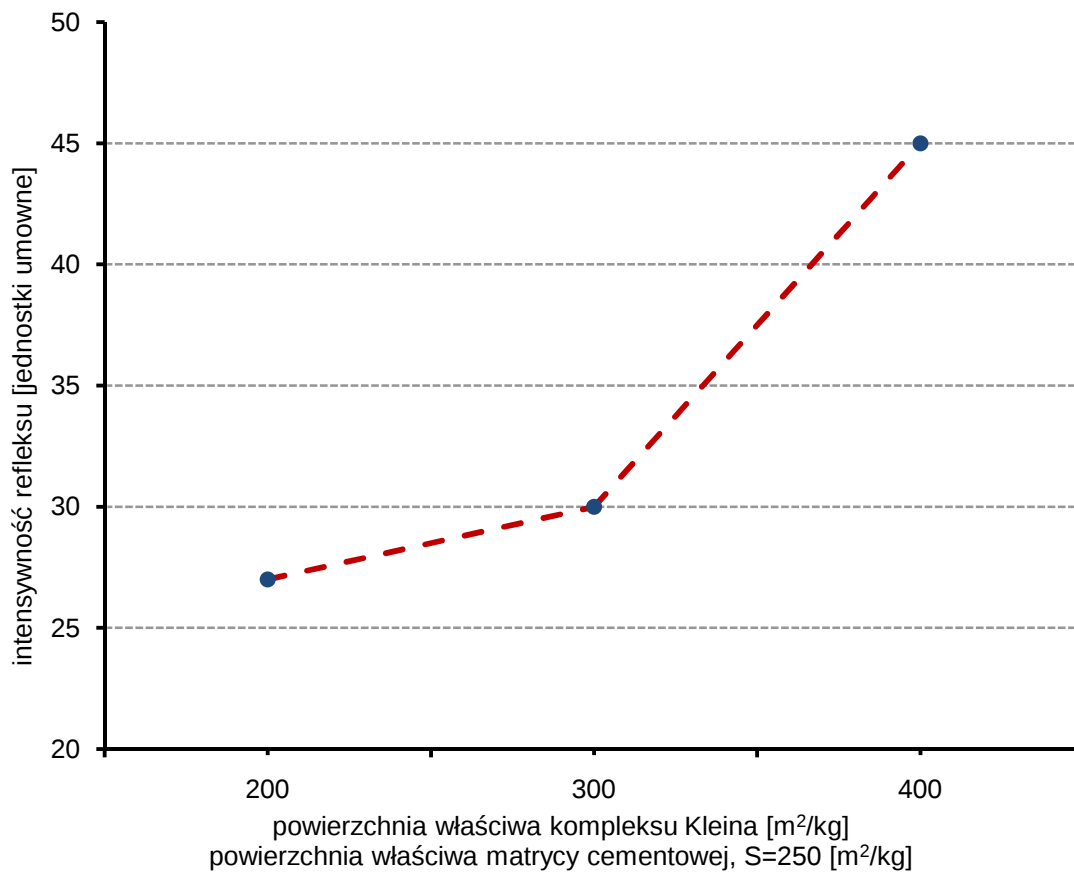
Wyniki badań zawartości ettringitu w zaczynach z cementów ekspansywnych nr 4,17,30 zawierających kompleks Kleina podano w tablicy 12, wyniki ekspansji w tablicy 13, a naprężenia w zaprawie z cementu nr 30 w tablicy 14.

Tablica 12. Zawartość ettringitu w cementach ekspansywnych nr 4,17,30.

Cement ekspansywny nr	Rodzaj dodatku	Ilość dodatku %	S dodatku m ² /kg	Czas hydratacji h	Intensywność linii ettringitu d = 973 pm
4	$C_4A_3\bar{S}$	6	400	1	30
				4	45
				24	63
				36	71
				60	72
17	$C_4A_3\bar{S}$	7	400	1	35
				4	52
				24	70
				36	72
				60	81
30	$C_4A_3\bar{S}$	8	400	1	42
				4	45
				24	76
				36	82
				60	82



Rys.17. Korelacja: intensywność refleksu ettringitu (973 pm) – dodatek kompleksu Kleina (cement nr.4,17,30).



Rys.18. Korelacja: intensywność refleksu ettringitu 973 pm - stopień rozdrobnienia kompleksu Kleina (cement nr 1,2,4).

W próbkach zaczynów zawierających dodatek kompleksu Kleina o powierzchni $400 \text{ m}^2/\text{kg}$ Ilość ettringitu wyraźnie rośnie ze wzrostem tego dodatku (rysunek 17). Występuje także korelacja powierzchnia kompleksu Kleina – intensywność reflektu ettringitu (rysunek 18).

Tablica 13. Ekspansja zapraw z cementów ekspansywnych nr 4,17,30

Cement ekspansywny nr	w/c zaprawy	Wielkość ekspansji po dniach, mm/mb					
		dojrzewanie w wodzie					
		6h	1d	2d	3d	4d	7d
4	0,27	-	5,00	7,50	10,60	15,60	rozpad
17	0,27	3,80	6,44	9,13	12,90	20,80	
30	0,27	3,67	9,13	12,94	18,80	29,50	

Tablica 14. Naprężenie w zaprawie z cementu ekspansywnego nr 30.

Cement ekspansywny nr	ΔL_{max} mm	naprężenie MPa
30	0,20	2,73

6.4. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających monoglinian wapniowy o powierzchni właściwej $200 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Wyniki badań zawartości ettringitu w zaczynach z cementów ekspansywnych nr 1,3 zawierających CA podano w tablicy 15, wyniki ekspansji w tablicy 16, a naprężenia w zaprawie z cementu ekspansywnego nr 3 w tablicy 17.

Tablica 15. Zawartość ettringitu w zaczynie z cementów ekspansywnych nr 1,3.

Cement ekspansywny nr	Rodzaj dodatku	Ilość dodatku %	S dodatku m^2/kg	Czas hydratacji h	Intensywność linii ettringitu $d = 973 \text{ pm}$
1	CA	5	200	1	24
				4	37
				24	60
				36	71
				60	85
3	CA	6	200	1	24
				4	31
				24	65
				36	72
				60	81

Nie stwierdzono różnic w zawartości ettringitu w zaprawach zawierających CA o powierzchni 200 m²/kg, przy rosnącej ilości tego dodatku.

Tablica 16. Ekspansja zapraw z cementów ekspansywnych nr 1,3.

Cement ekspansywny nr	w/c zaprawy	Wielkość ekspansji po dniach, mm/m				
		ekspansja w wodzie				
		6h	1d	2d	3d	4d
1	0,27	3,26	21,80	34,40	58,75	Rozpad
3	0,27	3,98	49,40	112,50	Rozpad	

W przypadku zapraw z cementów ekspansywnych z dodatkiem CA i gipsu w ilości odpowiadającej stechiometrii powstawania ettringitu rozpad beleczek nastąpił w wodzie bardzo szybko.

Tablica 17. Naprężenie w zaprawie z cementu nr 3.

Cement ekspansywny nr	$\Delta L_{\max}$ mm	naprężenie MPa
3	0,20	2,73

Naprężenie powstające w zaprawie z cementu ekspansywnego zawierającego 6% CA jest takie samo jak w przypadku zaprawy z cementu ekspansywnego z 8% dodatkiem kompleksu Kleina (Tablice 8,14,17)

6.5. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających monoglinian wapniowy o powierzchni właściwej 300 m²/kg

Wyniki badań zawartości ettringitu w zaczynach z cementów ekspansywnych nr 4,6 zawierających CA podano w tablicy 18, wyniki ekspansji w tablicy 19, a pomiary naprężeń w zaprawie z cementu ekspansywnego nr 6 w tablicy 20.

Tablica 18. Zawartość ettringitu w cementach ekspansywnych nr 4,6.

Cement ekspansywny nr	Rodzaj dodatku	Ilość dodatku %	S dodatku m ² /kg	Czas hydratacji h	Intensywność linii ettringitu d = 973 pm
4	CA	5	300	1	22
				4	27
				24	57
				36	65
				60	76
6	CA	6	300	1	26
				4	36
				24	67
				36	88
				60	115

Zawartość ettringitu wyraźnie wzrasta ze zwiększeniem dodatku CA, o powierzchni właściwej 300 m²/kg.

Tablica 19. Ekspansja zapraw z cementów ekspansywnych nr 4,6.

Cement ekspansywny nr	w/c zaprawy	Wielkość ekspansji po dniach, mm/m			
		ekspansja w wodzie			
		6h	1d	2d	3d
4	0,27	4,49	78,75	157,50	Rozpad
6	0,27	3,91	Rozpad		

Tablica 20. Naprężenie w zaprawie z cementu ekspansywnego nr 6.

Cement ekspansywny nr	$\Delta L_{\max}$ mm	naprężenie MPa
6	0,23	3,14

W przypadku dodatku ekspansywnego w postaci CA naprężenie w próbkach wzrosło wyraźnie w przypadku powiększenia stopnia rozdrobnienia CA z 200 do 300 m²/kg (Tablice 17 i 20)

W związku z rozpadem próbek zaczynów z dodatkiem gipsu odpowiadającym stechiometrii powstawania ettringitu, sporządzono cement ekspansywny z mniejszą ilością gipsu i oznaczono go numerem 7 (tablica 21). Jego skład był poza tym taki sam (ilość CA, CaO, stopień rozdrobnienia CA i matrycy) jak cementu nr 6. Wyniki badań zawartości ettringitu w zaczynie z cementu ekspansywnego nr 7 podano w tablicy 21, wyniki ekspansji w tablicy 22, a naprężenie w tablicy 23.

Tablica 21. Zawartość ettringitu w cemencie ekspansywnym nr 7.

Cement ekspansywny nr	Rodzaj dodatku	Ilość dodatku %	S dodatku m ² /kg	Czas hydratacji h	Intensywność linii ettringitu d = 973 pm
7	CA	6	300	1	21
				4	23
				24	38
				36	43
				60	37

Zawartość ettringitu w tej zaprawie jest znacznie mniejsza w porównaniu do ilości tej fazy w zaprawie z cementu ekspansywnego nr 6.

Tablica 22. Ekspansja zaprawy z cementu ekspansywnego nr 7.

Cement nr	w/c zaprawy	Wielkość ekspansji po dniach, mm/m					
		dojrzewanie w wodzie					
		6h	1d	2d	3d	4d	7d
7	0,27	3,88	25,81	25,81	25,88	25,88	26,00
		dojrzewanie w powietrzu					
		8d	10d	11d	14d	21d	28d
		25,75	25,56	25,43	25,13	24,69	24,56

Tablica 23. Naprężenie zaprawy z cementu ekspansywnego nr 7.

Cement nr	$\Delta L_{\max}$ mm	Naprężenie MPa
7	0,12	1,64

Naprężenie jest znacznie mniejsze, a zawartość ettringitu bardzo mała.

Z uzyskanych wyników (Tablice 21 – 23) wyraźnie widać, że podstawowe własności cementu ekspansywnego zależą w wybitnym stopniu od stosunku gips/CA. Zmniejszenie tego stosunku do 35% odpowiadających stechiometrii ettringitu daje znaczne zmniejszenie ilości tej fazy w próbkach kosztem powstania monosiarczanu. Także naprężenie wytworzone w próbkach jest znacznie mniejsze i wynosi około 50% jego wartości w porównaniu ze stosunkiem gips/CA odpowiadającemu stechiometrii ettringitu.

6.6. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych zawierających monoglinian wapniowy o powierzchni właściwej 400 m²/kg

Wyniki badań zawartości ettringitu w zaczynach z cementów ekspansywnych nr 9,11 zawierających CA podano w tablicy 24, wyniki ekspansji w tablicy 25, a naprężenia w zaprawie z cementu ekspansywnego nr 11 w tablicy 26.

Tablica 24. Zawartość ettringitu w cementach ekspansywnych nr 9,11.

Cement nr	Rodzaj dodatku	Ilość dodatku %	S dodatku m ² /kg	Czas hydratacji h	Intensywność linii ettringitu d = 973 pm
9	CA	5	400	1	20
				4	30
				24	54
				36	65
				60	83
11	CA	6	400	1	32
				4	45
				24	90
				36	125
				60	128

Analogicznie jak w przypadku cementów z dodatkiem kompleksu Kleina, także zwiększenie powierzchni CA powoduje wzrost ilości ettringitu ze wzrostem tego dodatku.

Tablica 25. Ekspansja zapraw z cementów ekspansywnych nr 9,11.

Cement ekspansywny nr	Wielkość ekspansji po dniach, mm/m			
	dojrzewanie w wodzie			
	6h	1d	2d	3d
9	-	95,60	188,10	Rozpad
11	2,85	Rozpad		

Tablica 26. Naprężenie zaprawy z cementu nr 11.

Cement ekspansywny nr	$\Delta L_{\max}$ mm	Naprężenie MPa
11	0,25	3,41

7. Badania zaczynów i zapraw z cementów ekspansywnych z małą zawartością gipsu.

W związku z rozpadem próbek zapraw, które zawierały dodatek gipsu odpowiadający stechiometrii ettringitu, przygotowano serię cementów ekspansywnych z dodatkiem kompleksu Kleina oraz z mniejszą zawartością gipsu. Dodatek gipsu był około trzykrotnie mniejszy od poprzedniej zawartości.

Wyniki badań zawartości ettringitu w zaczynach z cementów ekspansywnych nr 36,37,38 zawierających kompleks Kleina podano w tablicy 27, wyniki ekspansji w tablicy 28, a naprężenie w zaprawie z cementu ekspansywnego nr 38 w tablicy 29.

Tablica 27. Zawartość ettringitu i monosiarczanu w zaczynach z cementów ekspansywnych (z dodatkiem kompleksu Kleina i obniżonej ilości gipsu).

Cement ekspansywny nr	Rodzaj dodatku	Ilość dodatku %	S dodatku m ² /kg	Czas hydratacji h	Intensywność linii ettringitu d = 973 pm	Intensywność linii monosiarczanu d=892 pm
36	$C_4A_3\bar{S}$	7	300	1	28	4
				4	21	10
				24	18	14
				36	15	18
				60	14	27
37	$C_4A_3\bar{S}$	8	300	1	26	7
				4	31	8
				24	40	10
				36	32	25
				60	20	20
38	$C_4A_3\bar{S}$	9	300	1	30	-
				4	35	-
				24	45	10
				36	45	15
				60	23	22

Tablica 28. Ekspansja zapraw z cementów ekspansywnych nr 36,37,38 (z dodatkiem kompleksu Kleina i obniżonej ilości gipsu).

Cement ekspansywny nr	w/c zaprawy	Wielkość ekspansji po dniach, mm/m					
		dojrzewanie w wodzie					
		dojrzewanie w powietrzu					
36	0,26	6h	1d	2d	3d	6d	7d
		4,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
		8d	9d	10d	14d	21d	28d
		- 0,12	- 0,19	- 0,19	- 0,37	- 0,50	- 0,56
37	0,26	6h	1d	2d	3d	-	7d
		3,74	1,81	1,81	1,88	-	1,94
		8d	9d	10d	14d	21d	35d
		1,75	1,69	1,63	1,50	1,31	1,19
38	0,27	6h	1d	2d	3d	4d	7d
		3,35	4,44	4,44	4,50	4,50	4,50
		8d	9d	10d	14d	18d	29d
		4,38	4,31	4,25	4,00	3,94	3,81

Tablica 29. Naprężenie zaprawy z cementu nr 38 (z dodatkiem kompleksu Kleina i obniżonej zawartości gipsu).

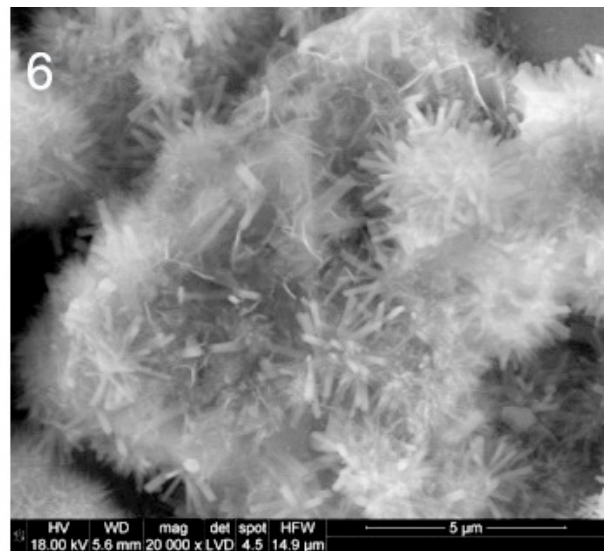
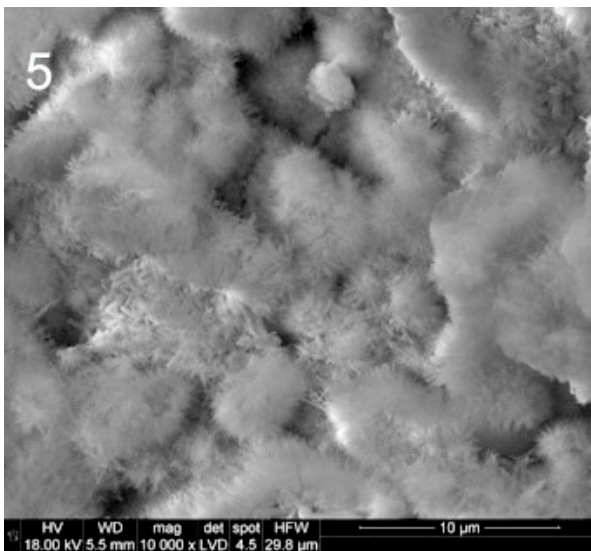
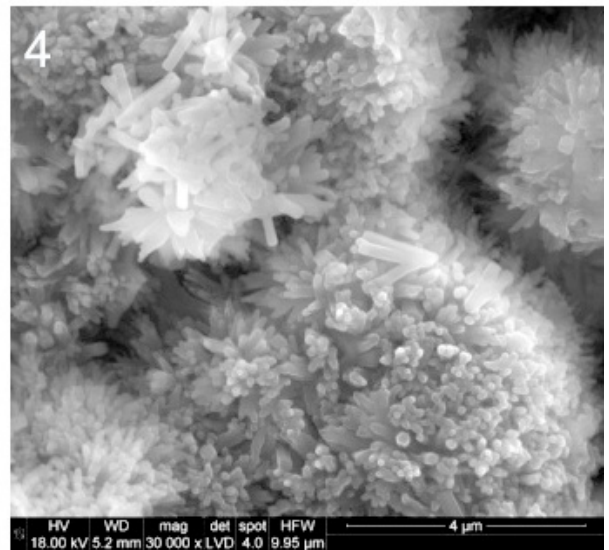
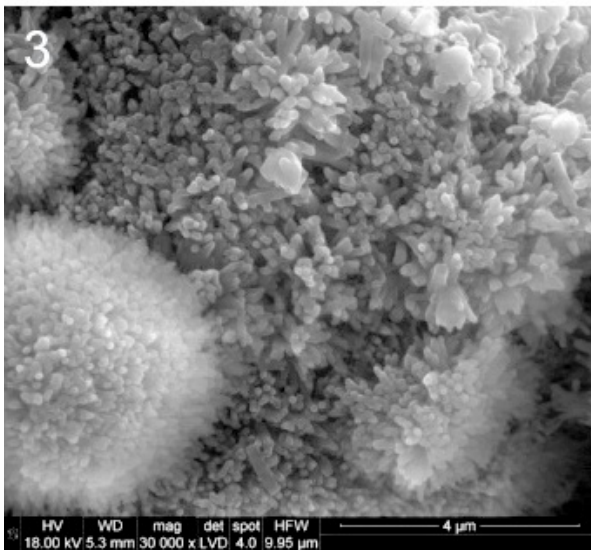
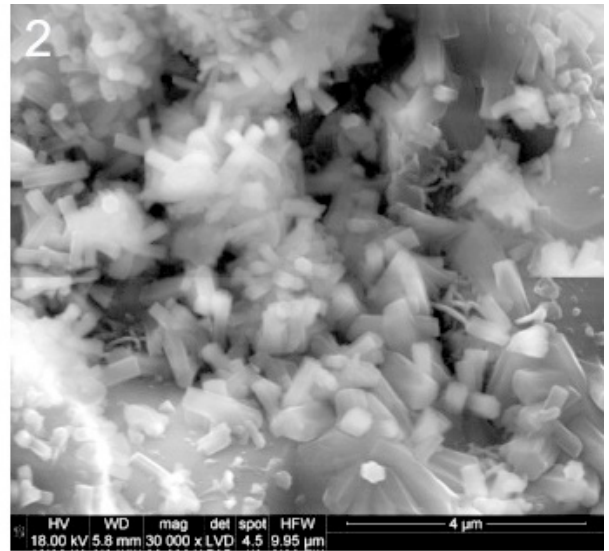
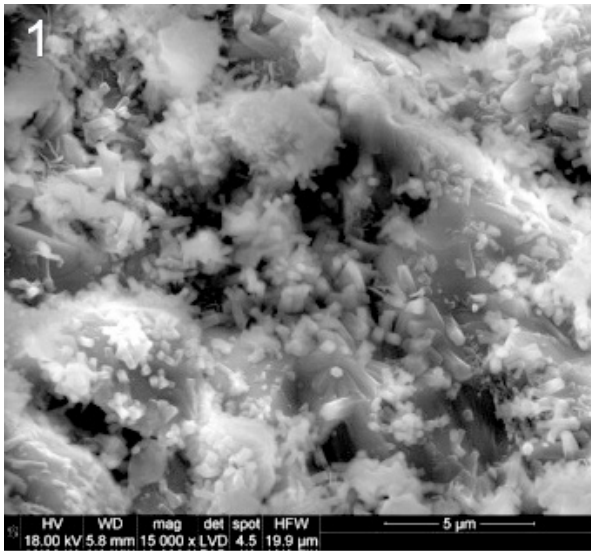
Cement ekspansywny nr	$\Delta L_{\max}$ mm	Naprężenie MPa
38	0,03	0,41

Jak wynika z danych zawartych w tablicach od 27 do 29 mniejszy dodatek gipsu spowodował znaczny spadek zawartości ettringitu, jednocześnie pojawiło się sporo monosiarczanu. Ekspansja i naprężenie w zaprawach także wykazują małe wartości.

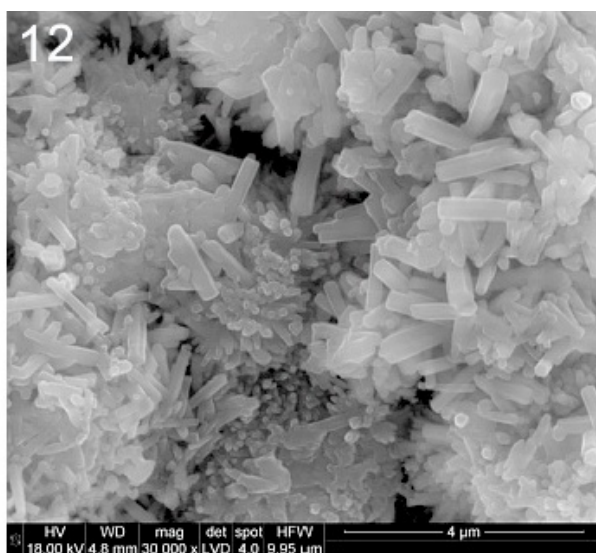
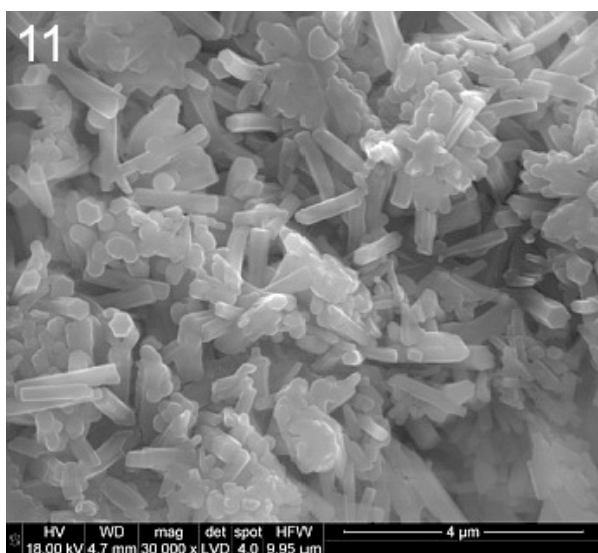
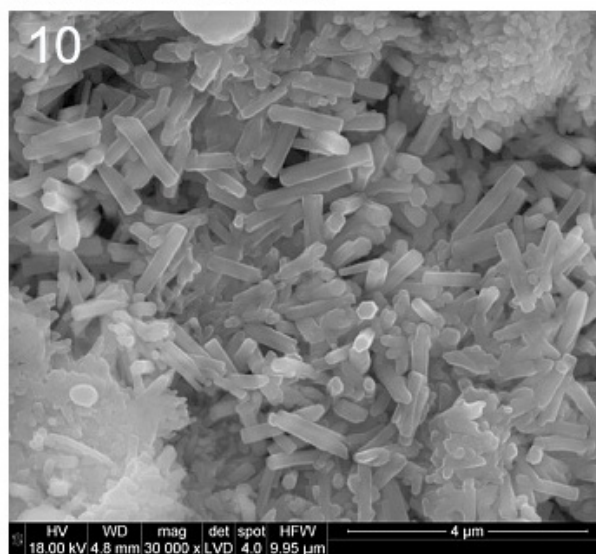
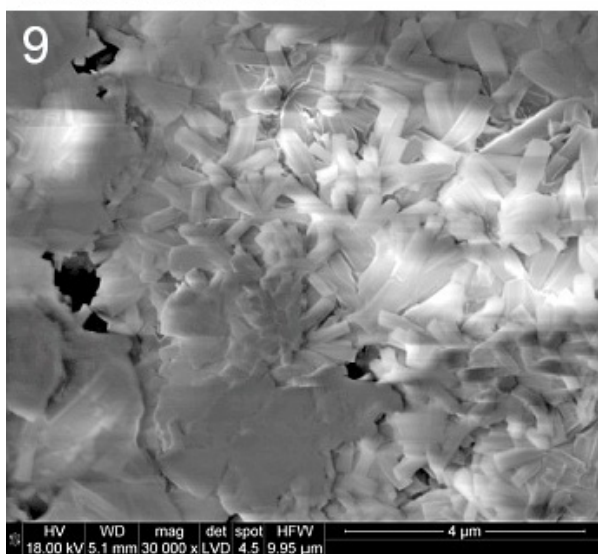
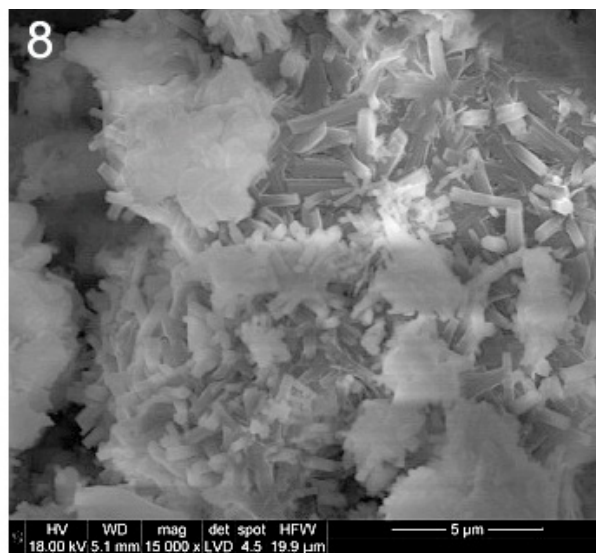
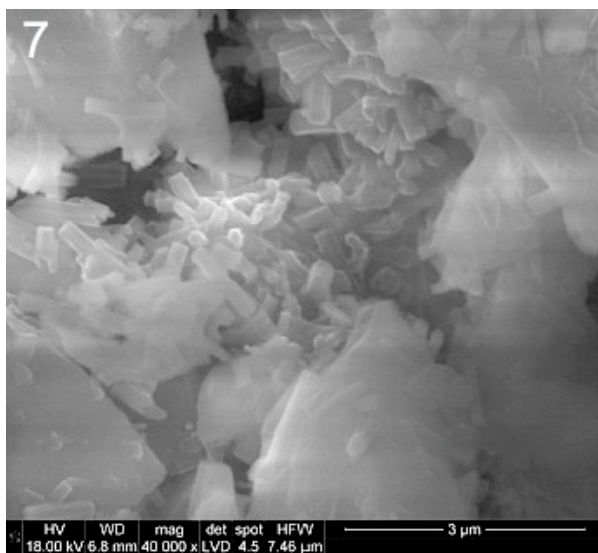
8. Badania próbek pod skaningowym mikroskopem elektronowym.

Obserwacje pod SEM (Skaningowy Mikroskop Elektronowy) zaczynów z cementów ekspansywnych dały bardzo ciekawe wyniki. Do tych obserwacji wykorzystano cement nr 14 (Tablica 4) o składzie: 7% kompleksu Kleina, 13% gipsu, 4% wapna, oraz cement nr 11 (Tablica 5) o składzie 6% CA , 20% gipsu, 4% wapna. Cementy te posiadały typowy skład dla większości badanych próbek, to znaczy stosunek gipsu do dodatku ekspansywnego odpowiadał lub był bliski stechiometrii ettringitu. W związku z tym wykazywały one dużą ekspansję oraz wysokie naprężenia.

Zaczyn z cementu należącego do serii z kompleksem Kleina już po 2 godzinach hydratacji wykazuje dużą zawartość ettringitu (zdjęcia 1 i 2), przy czym wielkość kryształów ettringitu wynosi: długość do 1 μm , natomiast średnica od około 0,1 do 0,25 μm (zdjęcie 2). Kryształy ettringitu mają pokrój słupkowy o przekroju heksagonalnym, typowym dla dobrych warunków krystalizacji. Często tworzą charakterystyczne rozety, które są jednak liczniejsze po 2 dniach hydratacji zaczynu (zdjęcie 3). Rozety te, szczególnie dobrze widoczne są na zdjęciu 6.



Analogiczne wnioski wynikają z mikroskopowych obrazów cementów ekspansywnych z dodatkiem glinianu monowapniowego (zdjęcia 7 - 12).



W przypadku tego dodatku ekspansywnego jest jednak mniej kryształów ettringitu, szczególnie po 2 godzinach hydratacji zaczynu (zdjęcie 7). Najlepiej uwidacznia się to przy porównaniu zdjęcia 2 ze zdjęciem 7 które pokazują obrazy przy zbliżonym powiększeniu. Jednak i w tych przypadkach można znaleźć obszary bogatsze w ettringit (zdjęcie 9). Po dwóch dniach hydratacji te różnice ulegają znacznemu zmniejszeniu. Jest to dobrze widoczne na zdjęciach od 10 do 12.

W badanych zaczynach kryształy ettringitu są praktycznie tej samej wielkości. Także ich pokrój jest taki sam, co świadczy o dobrych warunkach hydratacji, tak jak w przypadku zaczynów z dodatkiem kompleksu Kleina. Wielkość kryształów jest zawarta w następujących przedziałach: długość $1\div 2\text{ }\mu\text{m}$, średnica $0,1\div 0,2\text{ }\mu\text{m}$.

9. Dyskusja wyników badań.

Tablica 30. Zestawienie wyników ekspansji i naprężeń w cementach ekspansywnych z dodatkiem kompleksu Kleina.

Cementy ekspansywne z dodatkiem kompleksu Kleina. Ekspansja i naprężenia									
Cement ekspansywny nr	skład cementu ekspansywnego %				rozdrobienie składników m ² /kg		ekspansja po dniach mm/m		naprężenia MPa
	Matryca cementowa	kompleks Kleina	Gips dwuwodny	CaO	kompleks Kleina	Matryca cemento- wa	7 dni woda	28 dni powietrze	
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	76	6	15	3	200	250	50,00	rozpad po 14dn	-
2	76	6	15	3	300	250	30,88	rozpad po 21dn****	-
3	76	6	15	3	300	250	-	rozpad po 2dn	-
4	76	6	15	3	400	250	rozpad po 7dn	-	-
5	77	6	13	4	300	250	2,81	2,19	0,55
6	80	6	14	0	300	250	7,56	7,56	0,96
7	83	7	10	0	300	250	20,90	22,10	1,50
8	79	7	10	4	300	250	25,00	25,70	1,09
9	83	7	10	0	300	350	8,25	7,31	0,96
10	79	7	10	4	300	350	8,75	7,90	0,68
11	79	7	10	4	300	150	rozpad po 7dn	-	2,32
12*	76	6	15	3	200	250	-	0,13	2,18
13	79	7	14	0	300	250	1,19	0,75	0,41
14	76	7	13	4	300	250	129,40	rozpad po 1dn	1,78
15	73	7	16	4	200	250	70,00	rozpad po 14dn	-

c.d. tablicy 30.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
16	73	7	16	4	300	250	48,75	rozpad po 21dn****	-
17	73	7	16	4	400	250	rozpad po 7dn	-	-
18	81	8	11	0	300	350	15,10	13,90	0,82
19	78	8	10	4	400	350	54,40	55,60	0,55
20	81	8	11	0	400	350	7,44	6,44	0,96
21	81	8	11	0	200	350	6,94	5,81	0,55
22	73	7	16	4	300	250	-	rozpad po 2 dn	-
23*	73	7	16	4	200	250	-	0,31	2,59
24	72	8	15	5	300	250	rozpad po 6dn	-	1,78
25	78	8	14	0	300	250	0,06	0,13	0,68
26	75	8	13	4	300	250	rozpad po 6dn	-	2,32
27	70	8	18	4	200	250	94,40	rozpad po 14dn	2,73
28	70	8	18	4	300	250	rozpad po 7dn	-	2,59
29	76	8	12	4	300	250	67,50	80,00	1,23
30	70	8	18	4	400	250	rozpad po 7dn	-	2,73
31	70	8	18	4	300	250	50,60	63,80	-
32*	70	8	18	4	200	250	-	0,75	2,46
33	73	10	13	4	300	250	rozpad po 6dn	-	1,50
34	76	10	14	0	300	250	75,00	73,10	1,37
35	76	8	13	3	300	250	rozpad po 6 d		3,41
36	85	7	4	4	300	250	0,00	-0,56	-
37	82	8	5	5	300	250	1,94	1,19**	-
38	81	9	5	5	300	250	4,50	3,81***	0,41

* - próbki przechowywano tylko w powietrzu; (wyniki: ** - dla 35 dni; *** - dla 29 dni; **** - w okresie wcześniejszym nie obserwowano stanu próbki).

Tablica 31. Zestawienie wyników ekspansji i naprężeń w cementach ekspansywnych zawierających glinian monowapniowy.

Cementy ekspansywne z dodatkiem glinianu monowapniowego Ekspansja i naprężenia									
Cement ekspansywny nr	Skład cementu ekspansywnego %				Rozdrobnienie składników m ² /kg		Ekspansja po dniach mm/m		Naprężenia MPa
	Matryca cementowa	CA	Gips dwuwodny	CaO	CA	Matryca cementowa	7 dni woda	28 dni powietrze	
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	75	5	16	4	200	250	rozpad po 4dn	-	-
2	73	5	18	4	200	250	rozpad po 4dn	-	-
3	70	6	20	4	200	250	rozpad po 3dn	-	2,73
4	75	5	16	4	300	250	rozpad po 3dn	-	-
5	73	5	18	4	300	250	rozpad po 2dn	-	-
6	70	6	20	4	300	250	rozpad po 1dn	-	3,14
7	83	6	7	4	300	250	26,00	24,56	1,64
8	78	6	12	4	300	250	78,10	76,30	3,55
9	75	5	16	4	400	250	rozpad po 3dn	-	-
10	73	5	18	4	400	250	rozpad po 2dn	-	-
11	70	6	20	4	400	250	rozpad po 1dn	-	3,41
12	82	6	12	0	300	250	48,80	47,50	1,91
13	82	6	12	0	300	350	56,90	54,40	1,64
14	79	7	14	0	300	350	79,90	79,40	2,73
15	76	7	13	4	300	250	0,44	0,25	0,14
16	77	7	12	4	300	350	150,00	146,90	2,32
17	78	6	12	4	400	350	107,50	105,00	2,59
18	77	7	12	4	300	250	140,00	135,60	3,28
19	78	6	12	4	400	250	118,80	116,30	1,91
20	78	7	15	0	300	250	154,40	150,60	2,73
21	75	6	15	4	300	250	rozpad po 1dn	-	2,32
22	80	6	14	0	300	250	93,80	91,30	2,32
23	82	6	12	0	300	150	rozpad po 1dn	-	1,78
24	75	6	15	4	300	250	rozpad po 3dn	-	3,28
25	73	5	18	4	300	250	rozpad po 2dn	-	2,18
26	83	5	12	0	300	250	-	-	2,46
27	79	5	12	4	300	250	-	-	2,05
28	81	7	12	0	300	250	-	-	2,87
29	76	7	13	4	300	250	-	-	2,46

c.d. tablicy 31.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
30	82	6	12	0	200	350	-	-	1,64
31	82	6	12	0	400	350	-	-	1,09
32	75	6	19	0	300	250	-	-	2,46
33	79	6	15	0	300	250	-	-	1,77
34	73	6	17	4	300	250	-	-	3,69
35	71	6	19	4	300	250	-	-	2,46
36	80	6	10	4	300	250	-	-	3,28
37	76	6	14	4	300	250	-	-	2,59

Badania zawartości ettringitu pokazują, że zwiększenie dodatku kompleksu Kleina, lub monoglinianu wapnia nie wywiera dużego wpływu na ilość powstającego ettringitu w okresie do 60 godzin. W miarę hydratacji cementów ekspansywnych nr 1,15,27, zawartość ettringitu w zaczynie (mierzona rentgenograficznie) ulega tylko nieznacznemu zwiększeniu ze wzrostem dodatku kompleksu Kleina, w przedziale od 6 do 8% (Tablica 6). Natomiast w cementach ekspansywnych, w których stosowano kompleks Kleina o rozdrobnieniu odpowiadającemu $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ wręcz nie zaznacza się korelacja: ilość dodatku kompleksu Kleina – zawartość ettringitu, w okresie do 60 godzin (Tablica 9). Jedynie w zaczynie z cementu ekspansywnego z dodatkiem kompleksu Kleina o powierzchni $400 \text{ m}^2/\text{kg}$ występuje korelacja: ilość dodatku kompleksu Kleina – zawartość ettringitu (Tablica 12). Natomiast w zaczynach z tych cementów, w których stosunek kompleks Kleina/gips odpowiada stechiometrii ettringitu, proces powstawania tej fazy przebiega dłużej, poza granicę pomiarową, wynoszącą 60 godzin. Wynika to z pomiarów rozszerzalności badanych próbek. Rozszerzalność ta wzrastała nieprzerwanie do 9 dni dojrzewania. Próbkę rozpadły się po 14 dniach (Tablica 7). Równocześnie występuje bardzo dobra korelacja: ilość dodatku kompleksu Kleina – rozszerzalność zaprawy (rysunek 16). Podobną zależność wykazują zaczyny z cementów nr 2,16,28 w których zastosowany dodatek kompleksu Kleina miał większą powierzchnię właściwą, równą $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ (Tablica 10)

Analogiczne spostrzeżenia można także poczynić w przypadku serii cementów ekspansywnych z dodatkiem glinianu monowapniowego. Stanowi to potwierdzenie opinii wielu autorów, którzy wskazywali na brak korelacji: ilość powstającego ettringitu – ekspansja [K2]. Potwierdzają to wszystkie wyniki pomiarowe. Na przykład zaczyn z cementu z kompleksem Kleina o powierzchni właściwej $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ nie

wykazuje zależności: ilość tego dodatku – zawartość ettringitu (Tablica 9), lecz jest bardzo dobra korelacja: ilość dodatku – ekspansja i to występująca już od pierwszego dnia hydratacji (Tablica 16). Rozszerzalność tych próbek była tak duża, że beleczki z największym dodatkiem czynnika ekspansywnego rozpadły się już po jednym dniu przechowywania w wodzie (Tablica 19).

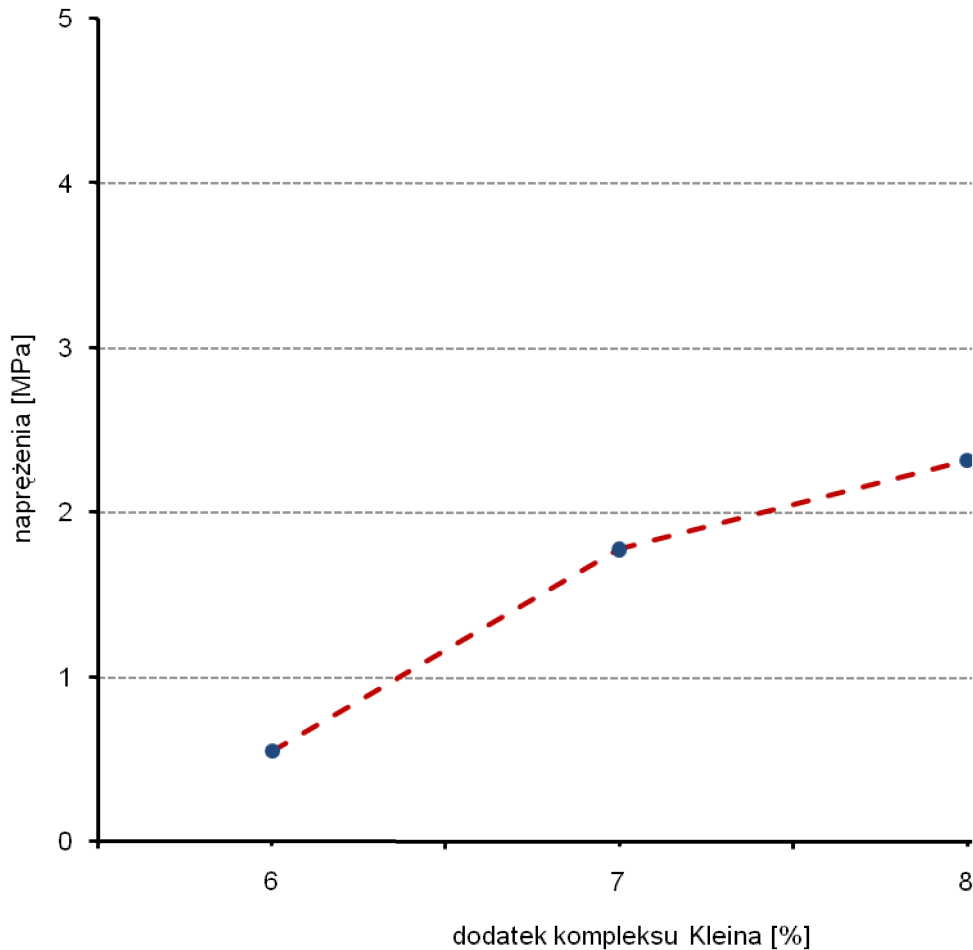
W tym świetle nasuwa się spostrzeżenie, że nie mamy precyzyjnej metody pozwalającej na ilościowy pomiar ettringitu. Jest na ten temat szereg doniesień w literaturze, które wskazują na brak korelacji wiążącej ekspansję z ilością oznaczanego rentgenograficznie ettringitu [K2,C5]. Wieker [W2] zastosował w tym celu termiczną analizę różnicową. Koincydencja ettringitu i fazy C-S-H na krzywych DTA nie ułatwia jednak zadania i wymaga zastosowania specjalnych metod pomiarowych. Rentgenografia nie jest także w tym przypadku dobrą metodą, nie pozwala bowiem, ze względów oczywistych, wykryć amorficznego ettringitu. Natomiast jak wykazał ostatnio Sherrer [S3], o czym już wspomniano, to właśnie maleńkie kryształki ettringitu – nie większe od 100 nm, tworzące się w porach o tej samej wielkości, mają decydujący wpływ na ekspansję. Od dawna panował pogląd, że im mniejsze krystalizaty ettringitu tym większa ekspansja [R2,M2]. Natomiast jasno wynika z przeprowadzonych doświadczeń, że im większa zawartość ettringitu tym większa ekspansja i powstające naprężenia. Istnieje bowiem zależność: dodatek gipsu – ekspansja, dodatek czynnika ekspansywnego – ekspansja, w końcu w tym szeregu ustawić trzeba także wpływ dodatku wapna, w przypadku kompleksu Kleina.

Jak widać z analizy wyników zebranych w tablicach 30 i 31, stosowanie dużego stosunku gips/kompleks Kleina lub gips/CA daje szybki przyrost naprężeń. Prowadzi to do stosunkowo szybkiego zniszczenia próbek zaprawy. Na przykład cement nr 1 o stosunku gips/kompleks Kleina = 15/6 ulega zniszczeniu po 14 dniach, a więc po 7 dniach zanurzenia w wodzie. Cement nr 15 o stosunku gips/kompleks Kleina = 16/7 zachowuje się w próbce zaprawy identycznie. Także cement nr 27 o stosunku gips/kompleks Kleina = 18/8 także potwierdza tę regułę. Wynika stąd, że stosunek gips/kompleks Kleina odpowiadający stechiometrycznemu stosunkowi dla ettringitu powoduje zniszczenie próbek. Wiadomo jednak, że powstawanie ettringitu wymaga dużej wilgotności środowiska, w którym dojrzewa zaczyn lub zaprawa. Z tego względu zaprawa z takiego cementu ekspansywnego będzie się zachowywała

zupełnie inaczej w przypadku dojrzewania w powietrzu o wilgotności normalnej, to znaczy około 60% wilgotności względnej. Przeprowadzono takie doświadczenie umieszczając zaprawy z tych trzech cementów w powietrzu o takiej wilgotności. Próbkę tych zapraw wykazały dobre właściwości. I tak próbka z cementu nr 12* wykazała nieznaczną ekspansję po 28 dniach dojrzewania w powietrzu, która wyniosła 0,13 mm/m, a równocześnie znaczne naprężenie równe 2,18 MPa. Próbka z cementu nr 23* dała w identycznych warunkach nieco większą ekspansję równą 0,31 mm/m i naprężenie wynoszące 2,59 MPa. W końcu próbka z cementu nr 32* dała także zbliżone do poprzednich właściwości zaprawy, a mianowicie: ekspansję równą 0,75 mm/m i naprężenie wynoszące 2,46 MPa. Wypada przypomnieć, że zaprawa z tego samego cementu (cement nr 27), po „klasycznym” dojrzewaniu – 7 dni w wodzie a następnie w powietrzu, która rozpadła się po 14 dniach, miała tylko nieznacznie większe naprężenie wynoszące 2,73 MPa. Wskazuje to na celowość stosowania większego stosunku gips/kompleks Kleina w przypadku cementów ekspansywnych, które będą stosowane do wykonywania zapraw lub betonów, znajdujących się w suchych warunkach. Może to dotyczyć na przykład napraw uszkodzonych elementów betonowych, znajdujących się powyżej poziomu gruntu. Taki beton z cementu o mniejszym stosunku gips/kompleks Kleina może wykazywać niewielki skurcz, bowiem ilość powstałego ettringitu będzie za mała. Natomiast wszystkie próbki zawierające kompleks Kleina i duży stosunek gips/kompleks Kleina wykazały dobre właściwości przy przechowywaniu w powietrzu. Jak podano wyżej były to próbki nr 12*, 23*, 32*, a wyniki ich badań podano w tablicy 30.

Ocena wyników zebranych w tablicach 6-31 pozwala na przedstawienie szeregu zależności, ujmujących najważniejsze czynniki wpływające na wielkość ekspansji oraz naprężeń, powstających w próbkach.

Po omówieniu zależności dotyczących ekspansji przejdziemy z kolei do problemu naprężeń. Zależności związane z naprężeniami, dotyczące cementów z dodatkiem kompleksu Kleina pokazano na rysunkach 19 i 21 - 25 a z dodatkiem glinianu monowapniowego na rysunkach 26 - 29.



Rys.19. Zależność naprężeń od dodatku kompleksu Kleina (cement nr 5,14,26).
(13% gipsu, 4% wapna, powierzchnia kompleksu Kleina $S=300 \text{ m}^2/\text{kg}$, matryca cementowa, $S=250 \text{ m}^2/\text{kg}$).

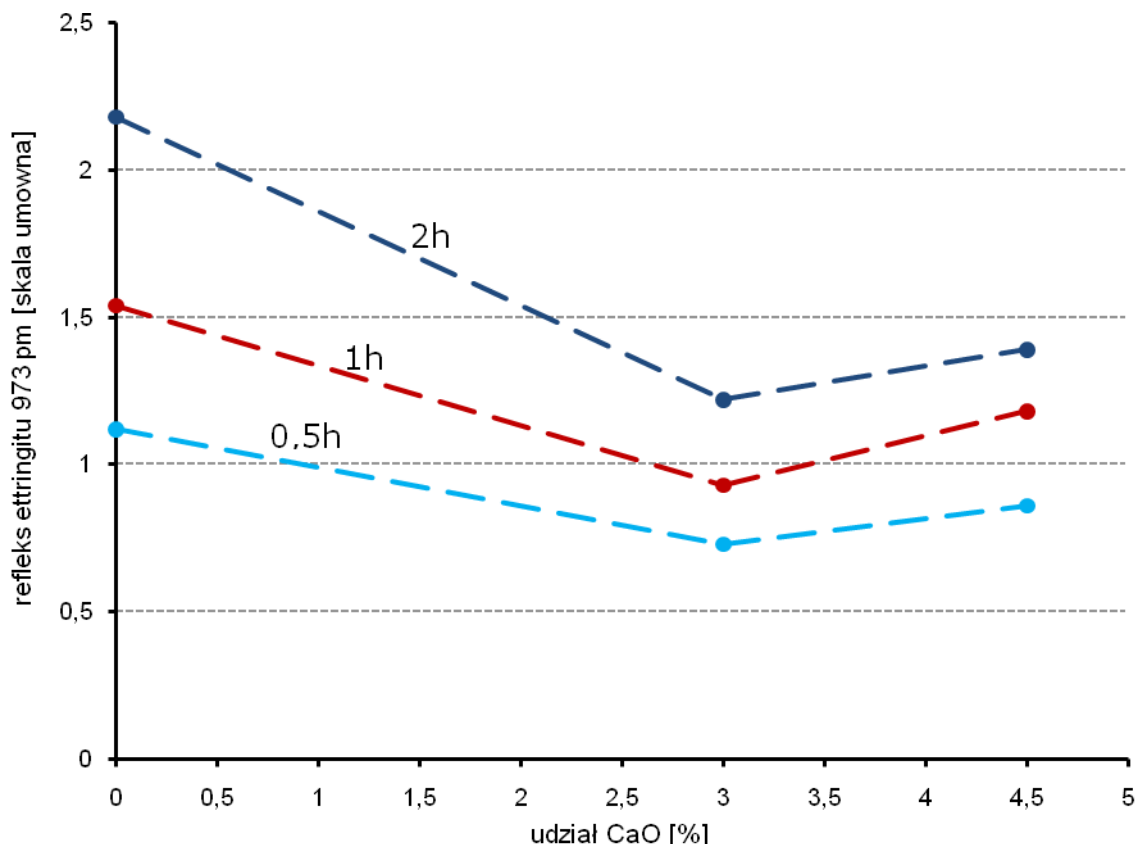
Ilość dodatku kompleksu Kleina do cementu ma duży wpływ na powstające w próbce naprężenia (rysunek 19). Zwiększenie dodatku zmienia znacznie naprężenia, które rosną od 0,55 MPa dla wielkości 6% dodatku kompleksu Kleina, do 2,32 MPa dla wielkości 8% dodatku kompleksu Kleina. Seria tych pomiarów dotyczy cementu ekspansywnego, w którym stosunek gipsu do kompleksu Kleina zmieniał się w granicach od 13/6 poprzez 13/7 do 13/8. Jeżeli weźmiemy pod uwagę stosunek gips/kompleks Kleina odpowiadający ettringitowi to będzie to odpowiednio 96%, 82% i 72% tej fazy.

Wszystkie te próbki (cementy nr 5,14,26) zawierały 4% dodatek CaO. Ma to duże znaczenie, bowiem w przypadku powstawania ettringitu z kompleksu Kleina występuje znaczne zapotrzebowanie na jony Ca^{2+} , których nie zapewnia przeważnie

hydroliza alitu zawartego w cemencie. Ilość jonów Ca^{2+} (wyrażonych, jako CaO) można łatwo wyliczyć ze schematycznego równania:

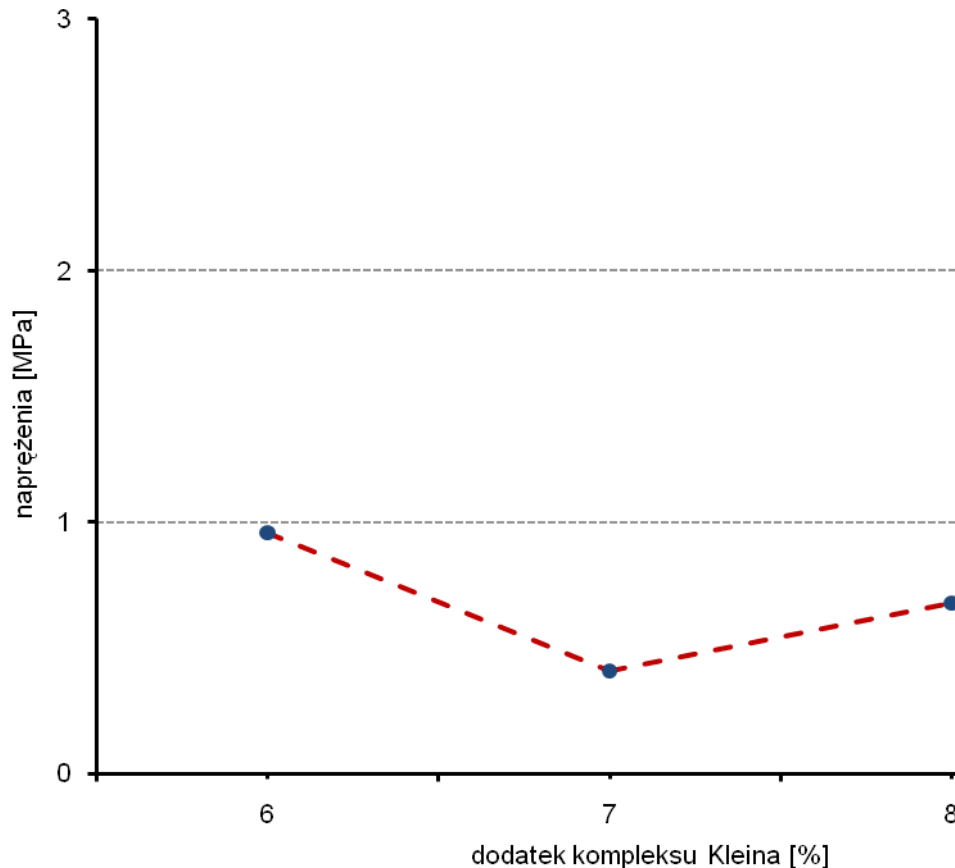


A więc na każdy mol kompleksu Kleina potrzeba 6 moli CaO.



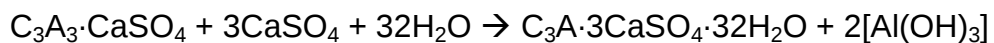
Rys.20. Korelacja: intensywność refleksu ettringitu 973 pm – udział wapna w cemencie ekspansywnym.

Równocześnie, jak wykazały dodatkowe badania (rysunek 20), zawartość ettringitu spada ze wzrostem dodatku CaO w okresie pierwszych 4 godzin. Jest to zgodne z danymi literaturowymi [K4,K7]. Wynika to zresztą z układu równowagowego $\text{CaO} - \text{CaSO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, w którym ettringit jest trwały tylko do stężenia jonów wapniowych odpowiadających 0,15 g/l CaO [K2]. To spowolnienie powstawania ettringitu wpływa korzystnie na ekspansję i naprężenia bowiem krystalizacja $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_{32}$ przypada w późniejszym okresie, gdy zaprawa nie jest już plastyczna. Z tego względu i ekspansja i naprężenie rosną, korzystnie wpływając na właściwości cementu ekspansywnego.



Rys.21. Zależność naprężeń od dodatku kompleksu Kleina (cement nr 6,13,25) (powierzchnia kompleksu Kleina $S=300 \text{ m}^2/\text{kg}$, 14% gipsu, 0% wapna, matryca cementowa, $S=250 \text{ m}^2/\text{kg}$).

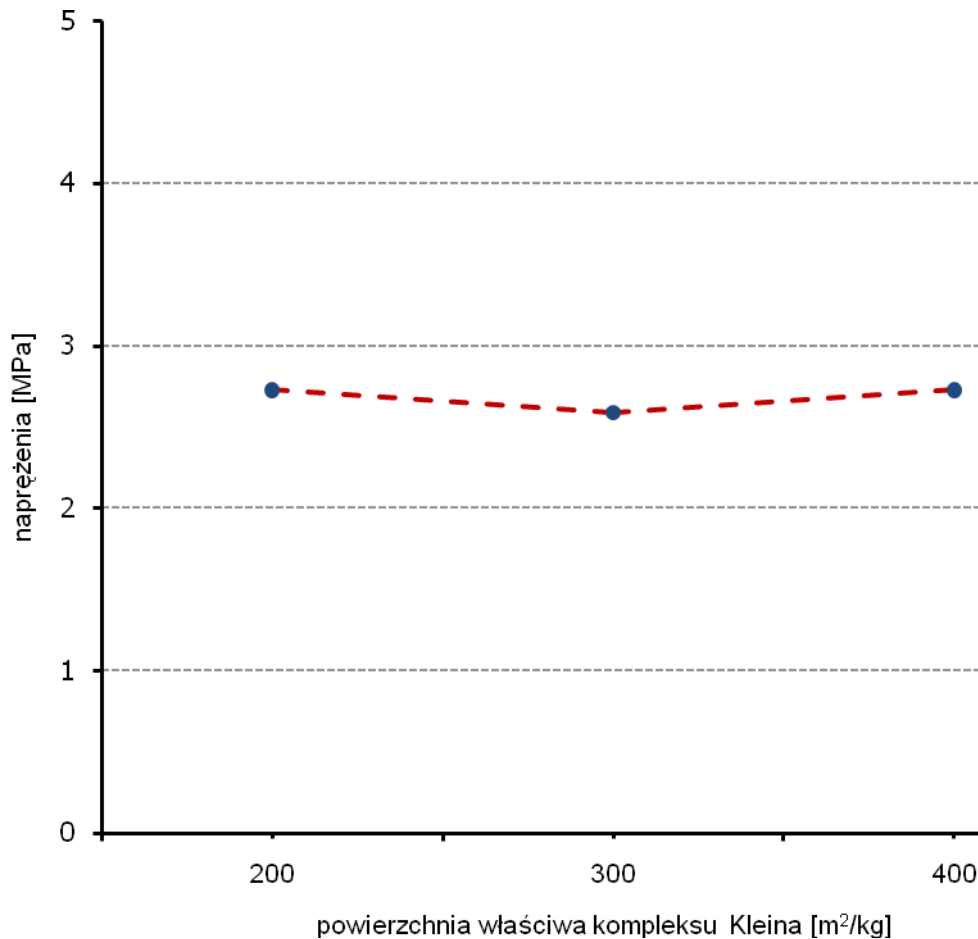
Znaczenie dodatku wapna uwidacznia się najlepiej na rysunku 21. Na rysunku tym pokazano zmiany naprężeń w próbkach (cement nr 6,13,25) o zmieniającej się w tym samym zakresie ($6\div 8\%$) ilości dodatku kompleksu Kleina, jak w próbkach na rysunku 19 (cement nr 5,14,26), jednak bez dodatku CaO. Naprężenia są znacznie mniejsze i praktycznie utrzymują się na tym samym poziomie. Będzie na to także miał wpływ powstający wodorotlenek glinu, bowiem w przypadku braku jonów Ca^{2+} będą powstawały znaczne jego ilości w zaczynie:



Podobny wpływ dodatku CaO stwierdzono w przypadku glinianu monowapniowego, co omówiono w dalszej części pracy.

Następnym czynnikiem objętym badaniami była powierzchnia właściwa kompleksu Kleina. W przypadku dodatku wapna (rysunek 22), powierzchnia właściwa kompleksu Kleina w zakresie $200\div 400 \text{ m}^2/\text{kg}$ praktycznie nie ma wpływu na

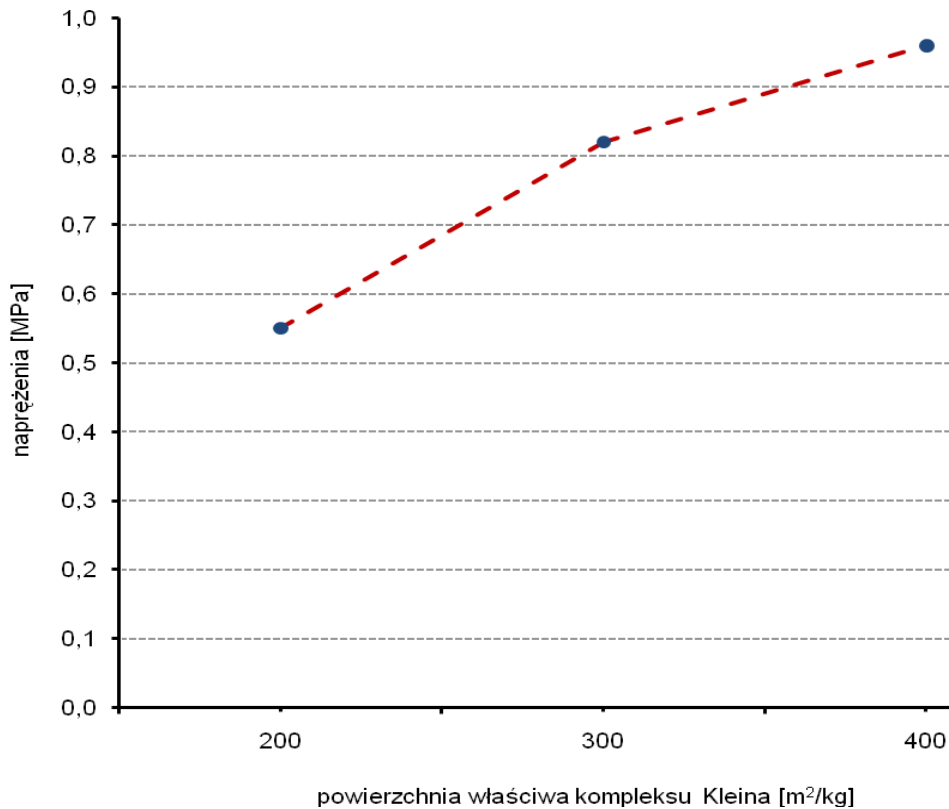
wielkość naprężeń. Natomiast w cementach, przy nieco mniejszym udziale gipsu (11%), lecz bez dodatku wapna, wpływ jego powierzchni właściwej na naprężenia jest znaczny (rysunek 23), natomiast wielkość tych naprężeń jest znacznie mniejsza niż w przypadku spoiw zawierających wapno (rysunek 22).



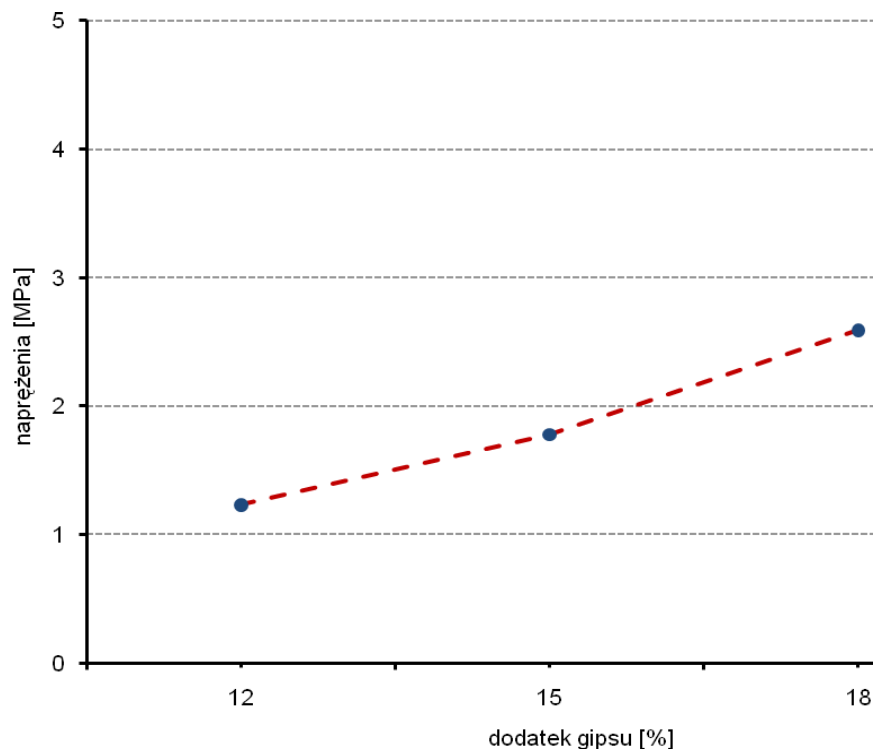
Rys. 22. Zależność naprężeń od powierzchni właściwej kompleksu Kleina
(cement nr 27,28,30)
(8% kompleksu Kleina, 18% gipsu, 4% wapna, matryca cementowa, $S=250 \text{ m}^2/\text{kg}$).

Doświadczenia te wykazują jednoznacznie, że dodatek wapna ma duży wpływ na właściwości cementów ekspansywnych zawierających kompleks Kleina. Dobre właściwości tych cementów są w dużym stopniu związane z dodatkiem wapna, co wpływa zasadniczo na ilość powstającego ettringitu.

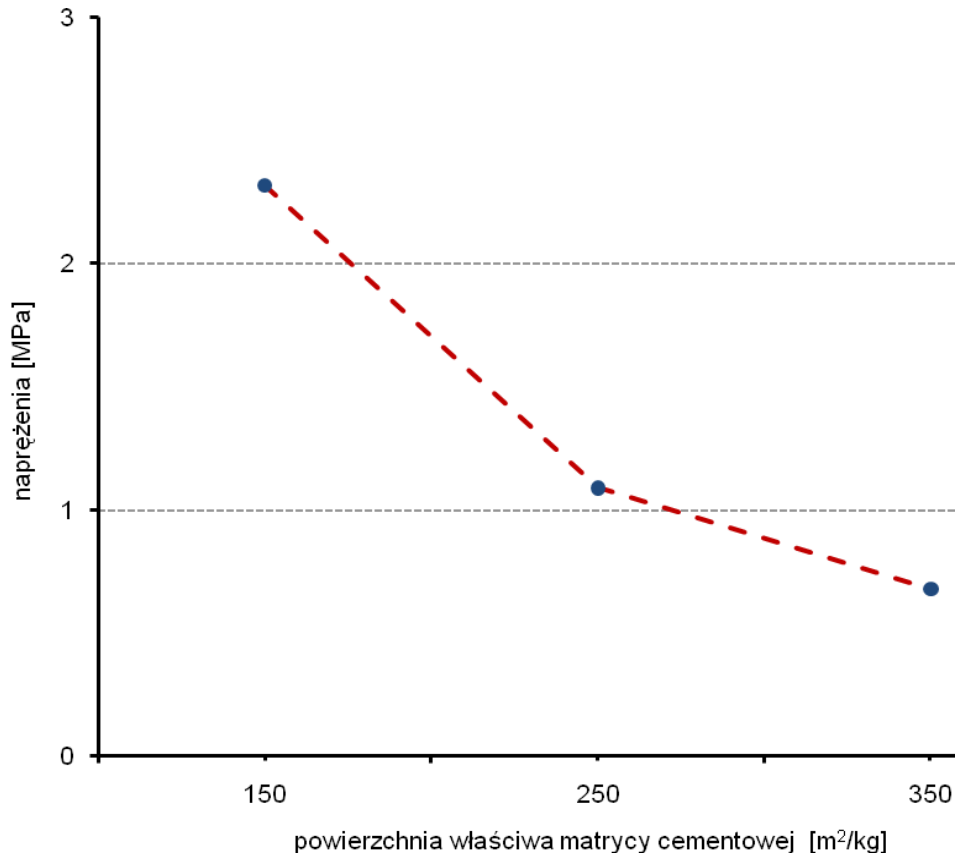
Bardzo duży wpływ na poziom naprężeń ma dodatek gipsu, a więc stosunek gips/kompleks Kleina. Jak to wynika z przebiegu krzywej (rysunek 24) w tym przypadku ma to związek z potencjalną możliwością ilości powstającego ettringitu, która wynosi kolejno 67%, 83% i 100% zawartości teoretycznej.



Rys.23. Zależność naprężeń od powierzchni właściwej kompleksu Kleina (cement nr 21,18,20)
(8% kompleksu Kleina, 11% gipsu, 0% wapna, matryca cementowa, $S=350 \text{ m}^2/\text{kg}$).



Rys.24. Zależność naprężeń w cemencie ekspansywnym od ilości gipsu
(cement nr 29,24,28)
(8% kompleksu Kleina, $S=300 \text{ m}^2/\text{kg}$, 5% wapna, matryca cementowa, $S=250 \text{ m}^2/\text{kg}$)



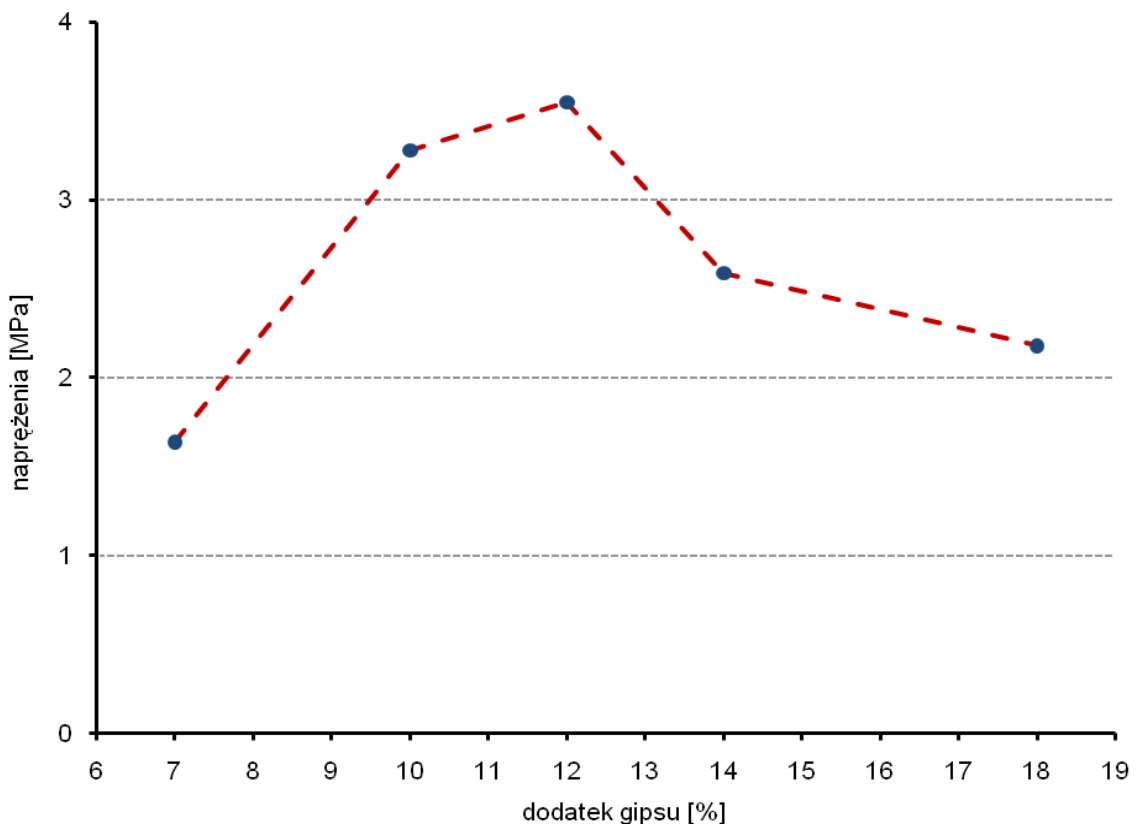
Rys.25. Zależność naprężeń w cemencie ekspansywnym od powierzchni właściwej matrycy cementowej (cement nr 11,8,10) (7% kompleksu Kleina, 10% gipsu, 4% wapna).

Zbadano również wpływ powierzchni właściwej matrycy, to znaczy cementu portlandzkiego nie zawierającego glinianu trójwapniowego (C_3A). Uzyskane wyniki pokazują (rysunek 25), że wpływ ten jest duży – im większa powierzchnia cementu tym mniejsze naprężenia. Ma to ścisły związek z wytrzymałością matrycy, która rośnie z rozdrobnieniem cementu. Wynika stąd wniosek: aby zapewnić dużą wartość naprężeń w zaprawie trzeba stosować małe rozdrobnienie cementu, którego zaczyn stanowi matrycę. Jest tutaj pełna analogia z wynikami innych autorów (rysunek 10).

Analogiczne doświadczenia przeprowadzono z cementem ekspansywnym zawierającym dodatek monoglinianu wapniowego, jako składnika ekspansywnego (rysunki 26-29). Omawiając kolejno wpływ różnych czynników wypada zwrócić uwagę, że w cementach z tym dodatkiem nie ma tak jasnych zależności jak w przypadku kompleksu Kleina. Zależność dodatek gipsu - naprężenia jest niejednoznaczna (rysunki 26,27). Na podstawie krzywej (rysunek 26) można by

stwierdzić, że takiej zależności w ogóle nie ma. Zagadnienie to wymaga dalszych badań.

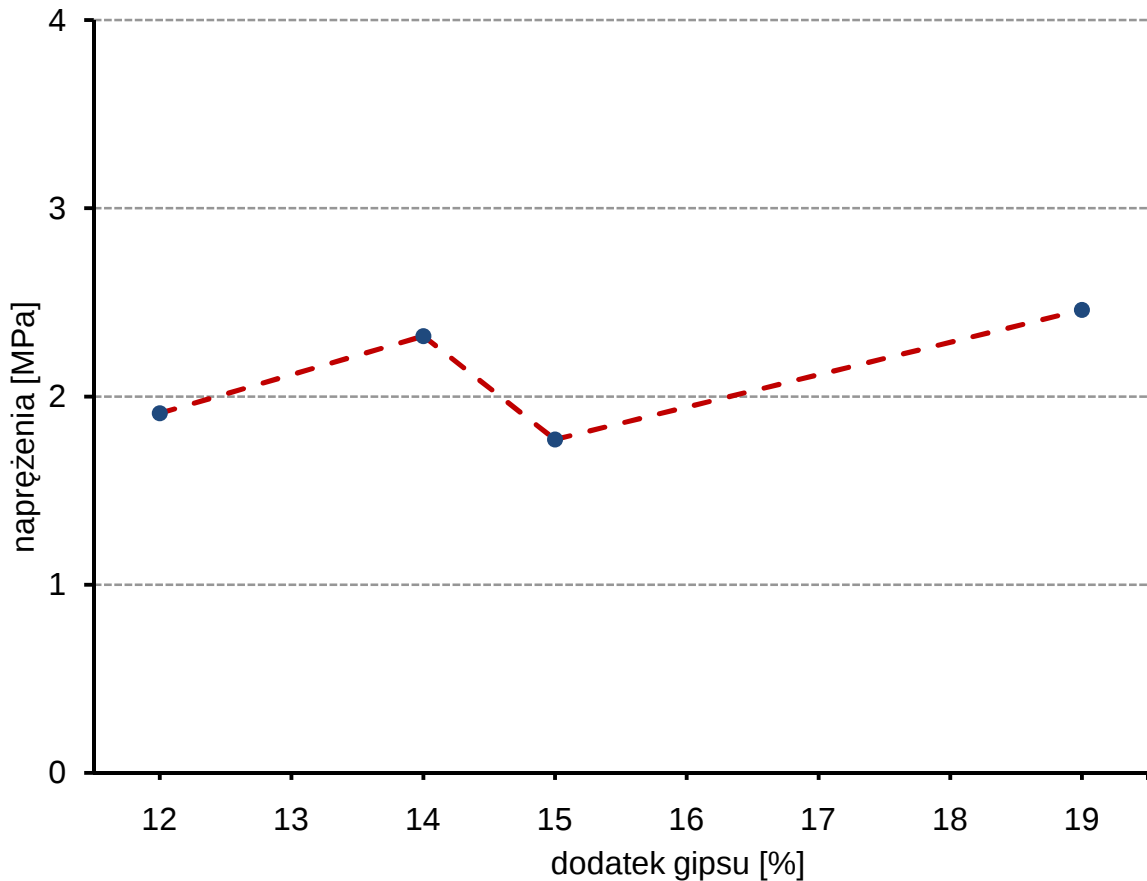
Natomiast zaznacza się wpływ powierzchni właściwej glinianu monowapniowego i jak można było oczekiwać naprężenia rosną ze wzrostem tej powierzchni (rysunek 28). Wpływ ten nie jest jednak duży i przy zmianach powierzchni od 200 do 400 m²/kg naprężenia rosną od 2,7 MPa do 3,4 MPa. Wzrost ten nie jest tak znaczny jak w przypadku kompleksu Kleina. Nie ma także znacniejszego wpływu powierzchni właściwej matrycy cementowej na naprężenia (rysunek 29). W zakresie 150 ÷ 250 m²/kg zaznacza się bardzo mały przyrost naprężeń (o 7,3 %), a w zakresie 250 ÷ 350 m²/kg] nieco większy spadek (o 16,5 %).



Rys.26. Zależność naprężeń w cemencie ekspansywnym od dodatku gipsu
(cement nr 7,36,8,37,25)
(6% CA, S=300 m²/kg, 4% wapna, matryca cementowa, S=250 m²/kg)

Wpływ dodatku wapna (CaO) jest wyraźny i związane z nim zmiany naprężeń są podobne do zmian opisanych w wypadku kompleksu Kleina, jednak nie są tak jednoznaczne. Wielkości tych zmian są bowiem znacznie mniejsze. Porównując na

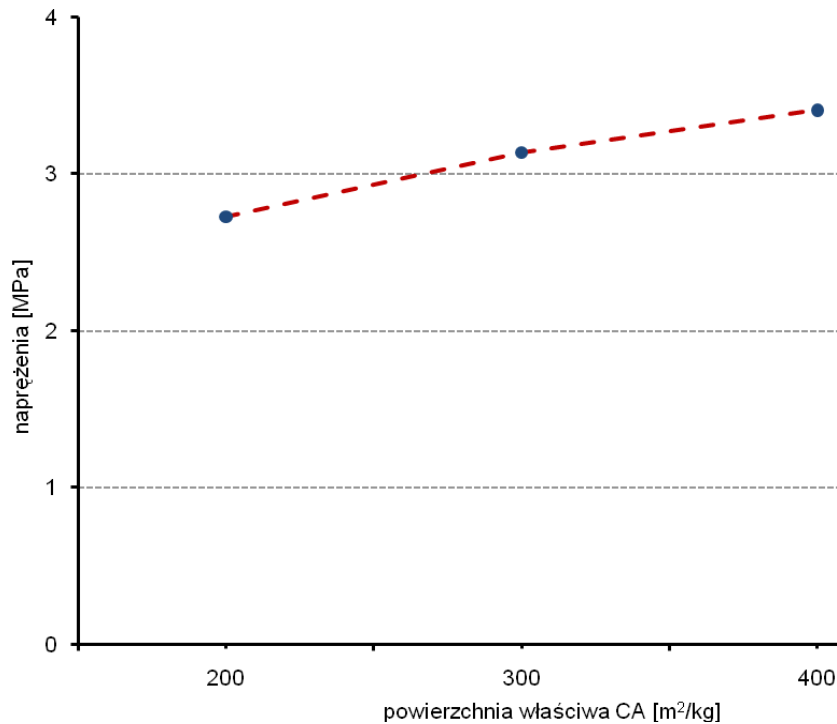
przykład przebieg krzywych podanych na rysunkach 26 i 27 można stwierdzić, że dodatek wapna jest korzystny, gdyż pomimo mniejszego dodatku monoglinianu wapniowego naprężenia przekraczają 3 MPa. Natomiast w cementach bez dodatku CaO dochodzą do 2,5 MPa (rysunek 27).



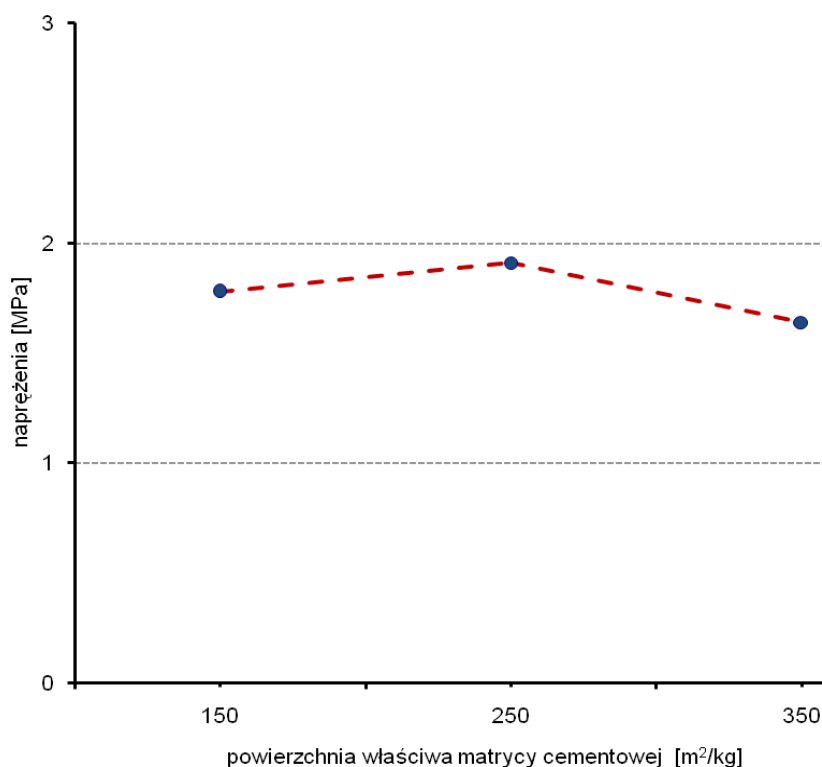
Rys.27. Zależność naprężeń w cementach ekspansywnych od dodatku gipsu
(Cement nr 12,22,33,32)
(6% CA, S=300 m²/kg, 0% wapna, matryca cementowa, S=250 m²/kg)

Analiza wyników zebranych w tablicach 30 i 31 wykazuje, że powstające w próbkach naprężenia są większe w przypadku cementów zawierających jako dodatek ekspansywny glinian monowapniowy. Osiągają one wartości w przedziale 3,28÷3,55 MPa odpowiednio w przypadku cementów nr 24,36,11 i 8 (patrz także rysunki 26 i 28), podczas gdy cementy z dodatkiem kompleksu Kleina osiągają największe naprężenia w przedziale 2,18÷2,73 MPa, a tylko jeden cement ekspansywny z tej serii przekroczył 3 MPa. Były to odpowiednio próbki o naprężeniu 2,18 MPa (cement nr 12), 2,32 MPa (cementy nr 11 i 26), 2,46 MPa (cement nr 32), 2,46 MPa (cement nr 23) oraz 2,73 MPa (cementy nr 27 i 30). Największe zmierzone naprężenie wyniosło 3,41 MPa (cement nr 35). Odpowiada to stwierdzeniom Mehty

[M2], że najlepszym dodatkiem ekspansywnym jest CA, który stwarza najkorzystniejsze warunki powstawania ettringitu, a dopiero na drugim miejscu lokuje się kompleks Kleina. Stanowi to także pośredni dowód, że najkorzystniejsze właściwości cementów ekspansywnych, wiążą się z warunkami powstawania ettringitu i są od nich uzależnione.



Rys.28. Zależność naprężeń w cemencie ekspansywnym od powierzchni właściwej glinianu monowapniowego (cement nr 3,6,11).
(6% CA, 20% gipsu, 4% wapna, matryca cementowa, $S=250 \text{ m}^2/\text{kg}$)

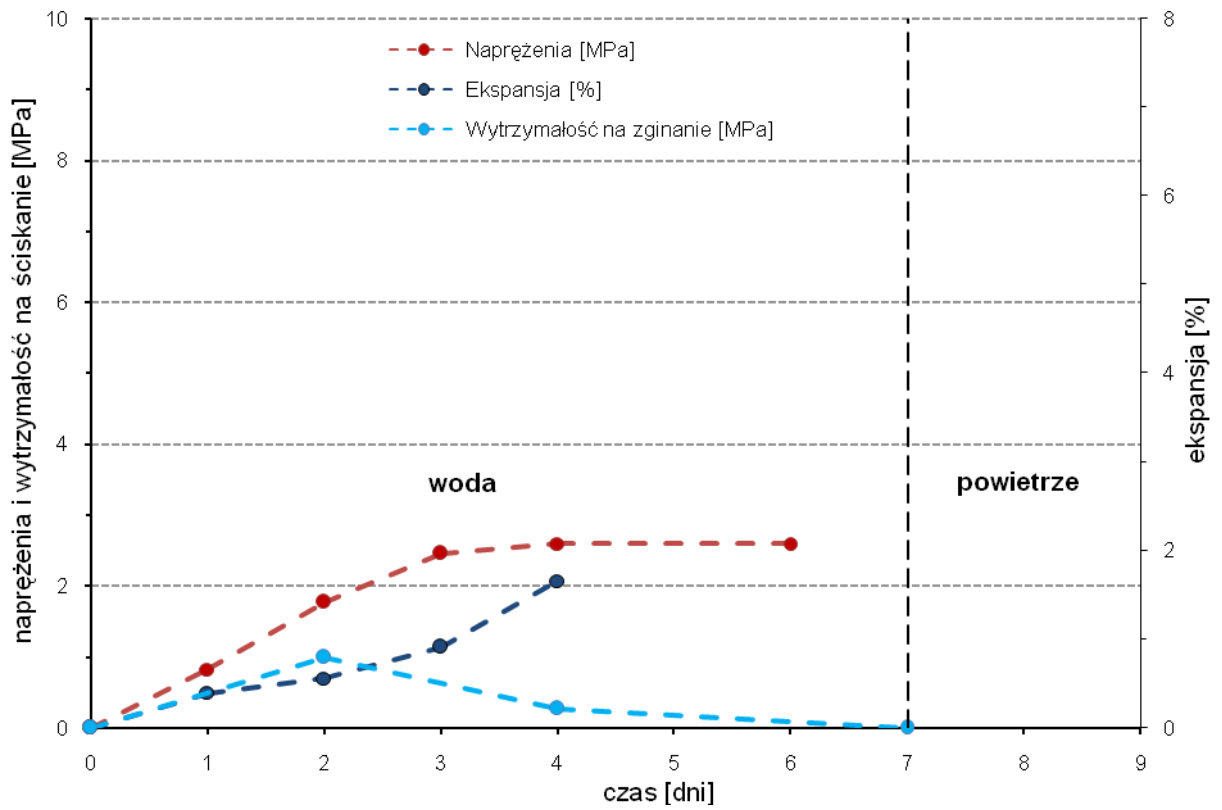


Rys.29. Zależność naprężeń w cementie ekspansywnym od powierzchni właściwej matrycy cementowej (cement nr 23,12,13).
(6% CA,12% gips,0% wapna)

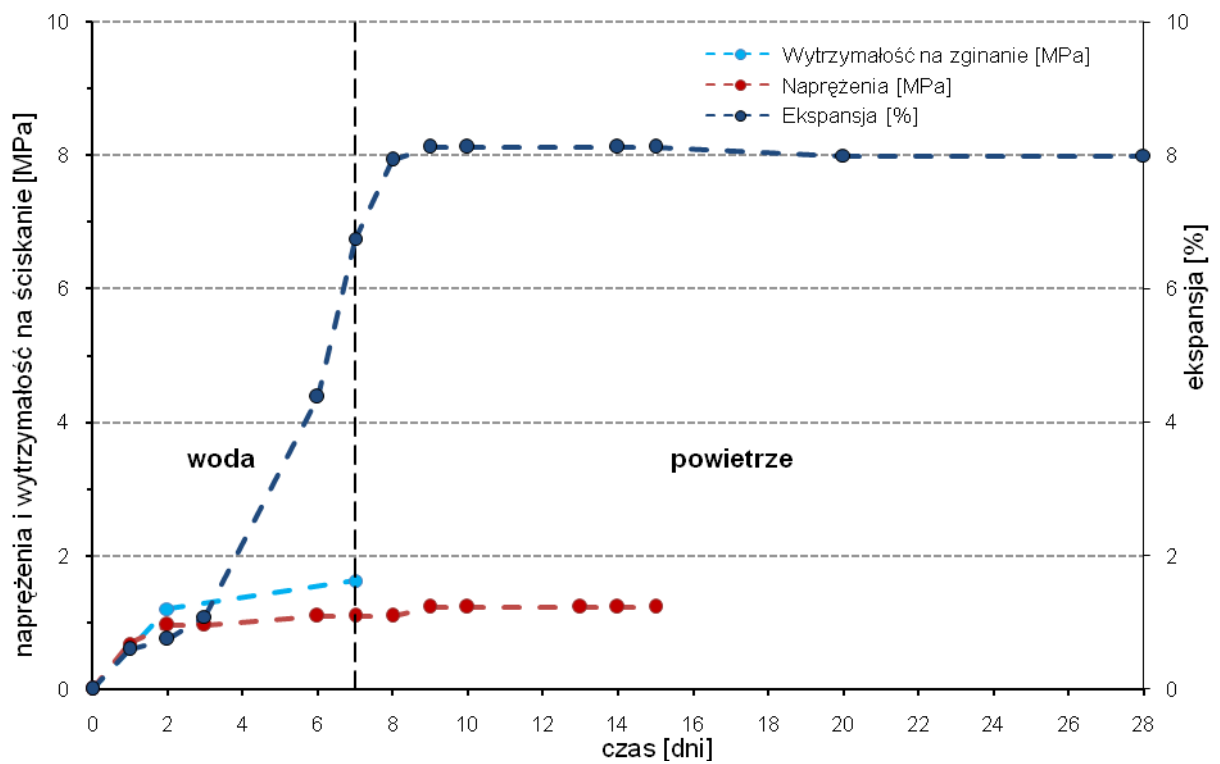
Dla kilku próbek z dodatkiem kompleksu Kleina (cement nr 28,29,35 – tablica 30) sporządzono wykresy, na których naniesiono krzywe (rysunki 30,31,32) obejmujące zmiany ekspansji i naprężeń w czasie, oraz przyrostu wytrzymałości cementów na rozciąganie przy zginaniu.

Tablica 32. Wyniki wytrzymałości cementów na rozciąganie przy zginaniu.

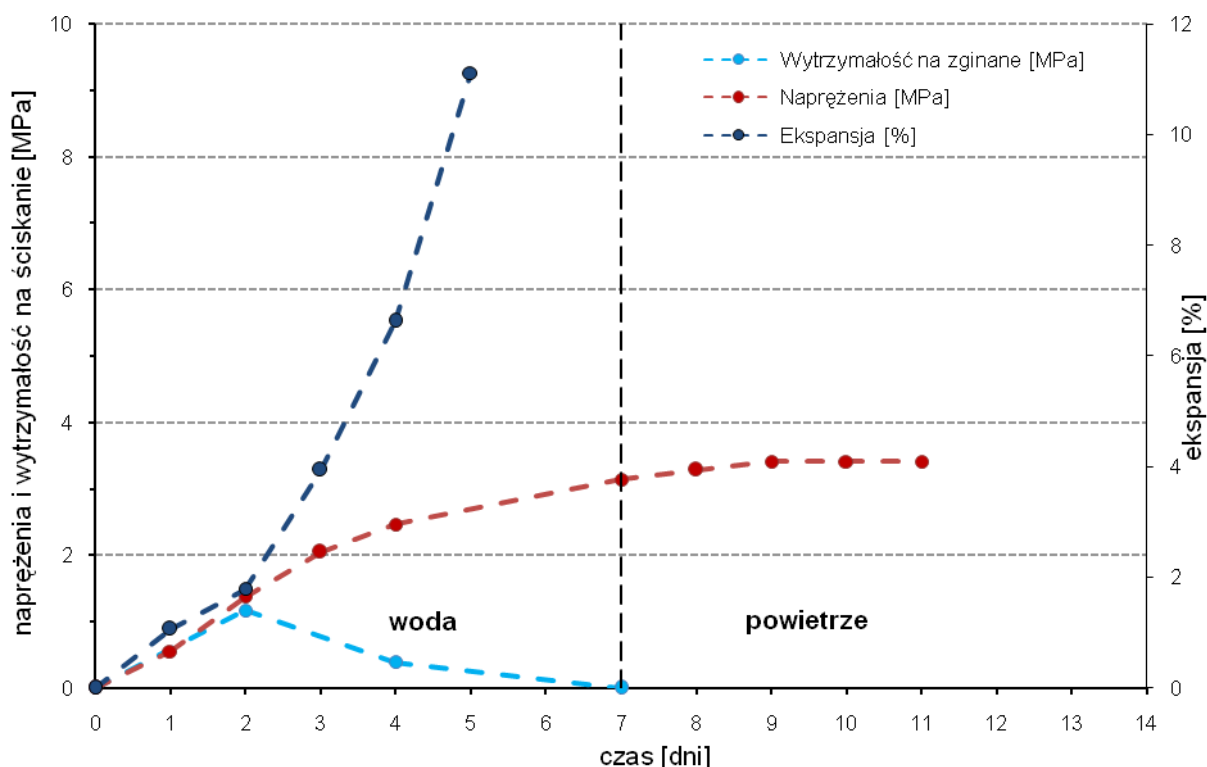
Cement ekspansywny nr	Wytrzymałość cementów na rozciąganie przy zginaniu po dniach, [MPa]			
	1	2	4	7
28	0,53	1,05	0,26	0,00
29	0,55	1,17	1,33	1,60
35	0,58	1,17	0,39	0,00



Rys.30. Zmiana ekspansji i naprężeń w czasie (cement nr 28)



Rys.31. Zmiana ekspansji i naprężeń w czasie (cement nr 29)



Rys.32. Zmiana ekspansji i naprężeń w czasie (cement nr 35)

Jak należało oczekiwać i co wynika z przebiegu krzywych na tych rysunkach, gdy naprężenia osiągają wartości przekraczające wytrzymałość cementu na rozciąganie, następuje zniszczenie zapraw. Typowe związki naprężenia i wytrzymałości na rozciąganie zapraw mają taki przebieg, że obie wartości albo rosną bardzo wolno (rysunek 30) lub ich przyrost jest bardzo szybki (rysunek 31). W tym ostatnim przypadku naprężenie stabilizuje się bardzo szybko, już po dwóch dniach i nie prowadzi do zniszczenia próbki. W próbce tej wytrzymałość na rozciąganie jest zawsze większa od powstających naprężeń. Równocześnie w omawianej próbce zaznacza się stosunkowo powolny przyrost ekspansji do dwóch dni hydratacji, co jest korzystniejsze dla wytrzymałości na rozciąganie zaprawy. Jest to klasyczne zachowanie: gdy zaprawa ma jeszcze znaczną składową plastyczną, ekspansja nie wywołuje zniszczenia próbek.

Równocześnie, jak wykazały pomiary wytrzymałości na rozciąganie, zniszczenie próbki następuje w pewnym przedziale czasowym. Wytrzymałość ulega znacznemu zmniejszeniu w okresie od dwóch do czterech dni (rysunek 30,32), po czym spada do zera po siedmiu dniach. Próbkę ulegają w tym okresie rozpadowi. Na przykład sekwencja wytrzymałości w przypadku próbki nr 35 (Rys.32) jest następująca: 2 dni – 1,17 MPa, 4 dni – 0,39 MPa, 7 dni – 0,00 MPa.

Zagadnienie ekspansji i wytrzymałości w przypadkach próbek betonu ograniczonych w jednym kierunku x (zbrojenie) badali Rudert i inni [R5] oraz Chratschenko i inni [C6]. Próbki ograniczone rozszerzają się w kierunkach, w których brak ograniczeń jednak mniej niż w przypadku próbek swobodnych. W przypadku ograniczenia w dwóch kierunkach x, y , ekspansja w swobodnym kierunku jest również mniejsza. W związku z tym porowatość jest zmniejszona a wytrzymałość większa. Jest to słuszne nawet w jeszcze większym stopniu w przypadku ograniczenia ekspansji w trzech kierunkach x, y, z . W tym świetle wyniki pokazane na rysunkach 30-32 mają jedynie przybliżone znaczenie bowiem wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu swobodnych próbek będzie mniejsza niż w stanie ograniczenia w trzech kierunkach x, y, z .

10. Wnioski

Uzyskane wyniki pracy pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Zwiększenie ilości dodatku ekspansywnego (kompleks Kleina lub glinian monowapniowy), zwiększa ekspansję.
2. Zwiększenie powierzchni właściwej kompleksu Kleina lub glinianu monowapniowego zwiększa ekspansję.
3. Bardzo duży wpływ na ekspansję ma stosunek gips/kompleks Kleina lub gips/glinian monowapniowy i za pomocą tego stosunku można modyfikować właściwości cementów ekspansywnych. Zwiększenie tego stosunku zwiększa ekspansję i przyspiesza rozpad beleczek z zaprawy, równocześnie zwiększając naprężenia w zaprawie.
4. Cementy ekspansywne posiadające stosunek gips/kompleks Kleina lub gips/glinian monowapniowy o stechiometrii odpowiadającej powstawaniu ettringitu są odpowiednim spoiwem do sporządzania zapraw i betonów dojrzewających w powietrzu o normalnej wilgotności (60% wilgotności względnej). Powinny one być stosowane do napraw betonów znajdujących się w takim środowisku.
5. Dodatek wapna odgrywa ważną rolę w przypadku cementu z kompleksem Kleina, poprawiając jego właściwości, zwiększając ekspansję i naprężenia.
6. Wpływ dodatku wapna na właściwości cementów z dodatkiem glinianu monowapniowego w zasadzie jest taki sam jak w przypadku kompleksu Kleina jednak różnice uzyskanych naprężeń są mniejsze.
7. Dodatek ekspansywny w postaci glinianu monowapniowego zapewnia większe naprężenia w próbkach niż dodatek ekspansywny w postaci kompleksu Kleina.
8. Rozdrobnienie cementu stanowiącego matrycę ma duży wpływ na naprężenia w cementach ekspansywnych z kompleksem Kleina, korzystniejsze jest jego mniejsze rozdrobnienie. Natomiast w przypadku cementów zawierających glinian monowapniowy wpływ rozdrobnienia cementu portlandzkiego stanowiącego matrycę jest znacznie mniejszy.

Literatura:

- A1. Ahrends J., Dybowska B., Cement-Wapno-Gips nr 4, s.82 1955.
- A2. Allen, J H. i inni., US Patent 3884710, 1975.
- B1. Budnikow P.P., Krawczenko I.W., 5th ICCC Tokio, t IV, s.319, Tokio 1968.
- B2 .Babuszkin W.I., Mokritskaja L.P., Novikov S.P., Zinov W.G. A Study of Physico-Chemical Processes During Hydration and Hardening of Exspansive Cements Proc. Of the Sixth International Congress on the Chemistry of Cement Moskwa, t. III, s. 187, Moskwa 1974.
- B3. Berman A.H., Newman E.S. "Heat of Formation of Calcium Trisulfoaluminate at 25 °C" Chemistry of Cement Proceedings of the Fourth International Symposium Washington 1960. National Bureau of Standards, t. I s.253-257, 1962.
- B4. Bensted J.,Varma S.P. Cement Technology nr 3, 73 1971.
- B5 12 Bonin A., Cariou. B. 7th ICCC Paris, t III, s V-138, Paris 1980.
- B6. Bundyra-Oracz G. Rozprawa doktorska, ITB, 2006
- B7. Bensted J.,Varma S.P. Cement Technology nr 3, s.185, 1972.
- C1. Colleparidi M. US Patent 4046583, 1971.
- C2. Cohen M.D and Mobascher B. Cem.Concr.Res. 24, s. 267, 1991.
- C3. Clark B.A., Brown P.W. Cem. Concr. Res. 30, s. 233, 2000.
- C4. Clark B.A., Brown P.W. Cem. Concr. Res. 29, s. 1943, 1999.
- C5. Clastres A., Murrat M., Sem. Int. Allum. Cal., s. 334, Torino (Italy) 1982.J.,Rudert V., Wihler H,-D., Part 1, ZKG Intern.49, s.432, 1996.
- C6. Chratschenko
- D1. Daugherty K. E. US Patent 4002483, 1977.
- D2. Dron R., Brivot F., 8 th ICCC Rio de Janeiro, t V, s.115, Rio de Janeiro 1986.
- D3. Damidot D., Glasser F.P., Cem. Concr. Res. 23, s.1195, 1993.
- E1. Evju C., Hansen S., Cem. Conc. Res.,31, s.257, 2001.
- G1.Guttman, A DRP Nr 330 784 z 29.01.1920.
- G2. Gebauer J., Materials Science of Concrete, Calcium Hydroxide In Concrete, s. 1, ed. J. Skalny, J. Gebauer, I. Odler, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio 2000.
- G3. Glasser F.P., Damidot D., Atkins M., Advances Cement Research nr 26, s.57-68 1995.
- G4. Goske J., Poellmann H. , Wenda R. Beton und Stahlbeton 102, s. 321, 2007.
- H1. Hansen W., Cem. Concr. Res., 6, s. 595, 1976.
- J1. Jorgensen K.G, Silicates Ind.,26, s.522, 1961.

- J2. Jun-Gan Xue, Wen-Hao Chen, Xue-Li Tong, Yu-Ping Zhao, Ji-Zhi Xu „Expansion of Sulfoaluminate under-Saturated CaO” 7th ICCC, t. III, V-3 Paris 1980.
- K1. Klein A., US Patent 3251701, 1966.
- K2. Kurdowski W. Chemia Cementu, PWN, Warszawa 1990.
- K3. Kurdowski W., Sorrentino F. „Structure and Performance of Cements” (red. P. Barnes), s.471, Appl. Science Publishers, London 1983.
- K4. Kurdowski W, 7th ICCC Paris, t I, s V-2/1, Paris 1980.
- K5. Kawano T., Chitocja K., Mori T. 6th ICCC Moskwa, t III, s.179, Moskwa 1974.
- K6. Król M., Warstwy 3, s.121, 1998.
- K7 Kurdowski W., Thiel A. Cement Concrete Research, 11, s.29, 1981.
- K8. Kuzniecowa T W, „Aluminatnyje i sulfoaluminatnyje cementy”, Strojizdat, Moskwa 1986.
- K9. Król R.: Cement-Wapno-Beton 5, s.177. 1996.
- K10. Kuzel H. J., Poellmann H. Cement Concrete Research, 21, s. 885, 1991.
- K11. Kuhl, H: Zement – Chemie – Bd.3: Verl. Technik (Berlin) 1961.
- L1. Lea F.M., The Chemistry of Cement and Concrete“ Chemical Publ., New York 1971.
- L2 Ludwig U. Tätigkeitsbericht des Forschungsinstituts der Zementindustrie, s.88-82, 1969-1971.
- L3. Lafuma H., 3rd ICCC London, s.581, London 1956.
- M1. Moore A., Taylor H.F.W. Nature, 218, nr 5146, 1048, 1968.
- M2. Mehta, P. K., J. Am. Ceram Soc, 56, s.315, 1973.
- M3. Mehta P. K., Cem Concr Res, 3, s.1, 1973.
- M4. Mather B., Cem Concr Res, s.651, 1973.
- M5. Mlonka A., Cement-Wapno-Gips, nr 10-12, s. 225, 1953.
- N1. Nadachowski F., Materiały ogniotrwałe, Wyd. Śląsk, Katowice 1972.
- O1. Ogawa K., Roy D., Cem Concr Res, 11, s.741, 1981.
- P1. Pollit H. W and Brown A W., US Patent 3883361, 1975.
- P2. Poellmann H., Auer S., Kuzel H.-J. Cem Concr Res, 23, s.422, 1993
- P3. Poellmann H., Kuzel H.J., Wenda R. Cem Concr Res, 20, s.941, 1990
- P4. Poellmann H., 9th ICCC, t. IV, s. 363, 1992
- P5. Poellmann H., Kuzel H.J., Wenda R. N. Jb. Min. Abh. 160,2,s.133, 1989
- R1. Rossetti A., Chiocchio G., Paolini A E., Cem Concr Res, 12, s.577, 667 1982.
- R2. Roszczynialski W., Konik Z., Małolepszy J., Stok A., Ceramika, vol.91,2, 2005.
- R3. Roszczynialski W., Konik Z., Małolepszy J., Stok A., Cement Wapno Beton, 1,177, 2006.
- R4. Regourd M., 1st Int. Conf. on Durability of Building Mat. Ottawa 1978.

- R5. Rogosina T.A., Shurn. Prikl. Chim. 30, no 11, s.1682, 1957.
- R6. Rudert V., Chartschenko J., Wihler H.-D. Sympo. "75 Jahre Quellzement", s.175, Weimar 1995
- S1. Skrzyńska W., Opracowanie technologii cementu ekspansywnego na bazie cementu i dolomitu. Praca IPWMB Opole. Maszynopis. Groszowice 1957.
- S2. Soustelle M., Cottin B F., 7th ICCC Paris, t IV, s.110, Paris 1980.
- S3. Szejkin A. E., Jakub T. J., "Biezasadocnyj portlandcemient, s. 20, Strojizdat, Moskwa 1966.
- S4. Sherer G.W., Cem. Concr. Res. 29, s.1347, 1999.
- S5. Satava V., Veprek O., J. Amer. Ceram. Soc. 58, nr 7-8, s.357 1975.
- S6. Skoblinskaja N. N., Krasilnikow K.G., Cem. Concr. Res., 5, s.381, 419, 1975.
- S7. Stok A., Konik Z., Małolepszy J., Roszczynialski W., Sposób otrzymywania dodatków do cementu. Polskie Zgłoszenie Patentowe P-374629, 2005.
- S8. Schwiete H.E., Ludwig U.,Albreck J., Zement-Kalk-Gips, 22, s. 225, 1969
- T1. Thiel A., "Czynniki wpływające na zmiany objętości cementów ekspansywnych" Rozprawa doktorska, AGH Kraków 1982.
- T2. Thorvaldson T., 3rd ICCC London, s 463, London 1954.
- T3. Taylor H.F.W., Materials Science of Concrete, Calcium Hydroxide in Concrete, s.211, ed. J. Skalny, J. Gebauer, I. Odler, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2000.
- T4. Taylor H.F.W., Cement Technology, s.61, ed. E.M. Gartner and H. Uchikawa, Ceramic Transactions, vol 40, The AmericanCeramic Society, Westerville, Ohio, 1994.
- T5. Thiel A., Opracowanie technologii wytwarzania cementu ekspansywnego. Praca IPWMB w Opolu, 1976 i 1977.
- T6. Taylor H.F.W., Adv. Cem. Based Mater. 1, s. 38, 1993.
- V1. Von Kronert W., Hanser P., Tonindustrie Ztg 99, s.238, 1975.
- W1. Wang Lan and Glasser F.P., Adv. Cem. Res., 8, s.127, 1996.
- W2. Wieker W., Herr R., Schubert H., s.3. ed. Kurdowski W., Corrosion of Cement Paste, Proc. Intern. Coll. Mogilany, 16-17 Nov. 1994, Kraków, Dec. 1994.
- X1. Xue J., Chem Wen H., Tong Xue L., Zhao Yu P., Xu Ji Z., 7th ICCC Paris, t. III, s.V-33, Paris 1980.
- Y1. Yan Fu, Ping XIE, Ping GU, Baudoin J.J., Cem. Concr. Res. 24, s.267, 1994.
- Y2. Yan Fu, Ping XIE, Ping GU, Baudoin J.J., Cem. Concr. Res., 31, s.29, 1995.