



## О ТВЕРДЕНИИ СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ПРИ АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКЕ

Н. Л. ДИЛАКТОРСКИЙ,  
доктор геолого-минералогического наук

Е. А. ГАЛИБИНА,  
кандидат технических наук

В работах советских и зарубежных ученых к настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по исследованию состава новообразований, возникающих при автоклавной обработке известково-песчаных смесей, портланд-цемента и клинкерных минералов как в чистом виде, так и с добавкой песка.<sup>[1-4]</sup>

Поскольку в работах, посвященных изучению процессов, протекающих при автоклавной обработке сланцезольных вяжущих, экспериментальных исследований природы возникающих новообразований не проводилось, ниже излагаются результаты исследований, выполненных в этой области в 1956—1957 гг. в Институте строительства и строительных материалов Академии наук Эстонской ССР.

Детальное изучение этого вопроса позволит не только установить составы новообразований, возникающих при автоклавной обработке, но и показать их влияние на технологические свойства получаемых изделий, а также выяснить условия, при которых образуются наиболее стойкие соединения, что имеет большое практическое значение при применении сланцезольных вяжущих в промышленности строительных материалов.

### Методика исследования и выбор материалов

В качестве исходного материала были взяты три вида пылевидной сланцевой золы ( $K_{13}$ ,  $K_{25}$ ,  $K_{26}$ ), размолотые до удельной поверхности  $2800 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Автоклавная обработка образцов, изготовленных из теста (1:0) и раствора (1:3) пылевидных зол  $K_{25}$  и  $K_{26}$ \*, производилась в лабораторном автоклаве с электрическим обогревом под давлением 4, 8, 12 и 16 атмосфер. Продолжительность запаривания при этом была: при 4 ати — 4 часа, 8 ати — 8—10—12 часов, 12 и 16 ати — 12 часов. Подъем давления до максимального проводился от 1 до 3 часов, спуск пара — от 0,5 до 1,5 часов, в зависимости от температуры запаривания.

После испытания образцов размером  $7 \times 7 \times 7$  см на механическую прочность остатки их измельчались до прохождения пробы через сито № 0085 и подвергались термографическому, рентгенографическому, химическому и петрографическому исследованию.

\* Продукты автоклавного твердения золы  $K_{13}$  после испытания их на механическую прочность были получены нами от тов. В. Реймана (сектор стройматериалов ИССМ АН ЭССР).

Учитывая, что термографический и рентгенографический анализы дают надежные результаты лишь при значительном содержании в препарате исследуемых новообразований и что количество последних в сланцезольных растворах невелико, основная часть новообразований путем осторожного растирания отделялась от непрореагировавших зерен песка.

Термографические исследования производились по методике, описанной в работе<sup>[5]</sup>.

Рентгенографическое исследование проб осуществлялось на установке УРС—70 по методу Дебая-Шерера. Съемки производились в железном ( $\lambda = 1,9379$ ) нефилтрованном излучении с выдержкой 24 часа при силе тока 10 мА и напряжении 30 квт. Растертые в порошок образцы набивались в целлулоидные трубочки диаметром 0,5 мм и устанавливались в камеры с диаметром 56 мм. Во время съемки осуществлялось вращение образцов.

Химические исследования производились по обычной методике, принятой при анализе силикатных пород<sup>[6]</sup>. Результаты химического анализа пылевидных сланцевых зол, взятых для исследования, приведены в табл. 1.

Таблица 1\*

Пылевидная сланцевая зола	Содержание окислов, %, на сухое вещество (высушено при 60° С)											
	Потери при прокаливании	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Итого	CaO своб.	CO <sub>2</sub>	Химически связанная H <sub>2</sub> O
K <sub>25</sub>	3,40	30,68 17,24**	8,18 7,21	5,82	42,22	2,52	2,98	4,88	100,68	20,09	1,78	1,62
K <sub>26</sub>	3,89	30,06 16,32	7,51 6,91	5,87	42,06	2,66	2,92	4,89	99,86	20,80	1,33	2,56
K <sub>13</sub>	4,39	29,00 17,60	7,50 6,40	7,50	42,20	2,60	не определено	3,28	96,47	20,80	не определялось	

\* Анализы выполнены сотрудником ИССМ АН ЭССР Л. Н. Тамм.

\*\* Знаменатель указывает на количество растворимого в соляной кислоте кремнезема или окиси алюминия.

Под микроскопом просматривались как шлифы, изготовленные из сланцезольного камня, полученного в результате автоклавной обработки проб, так и иммерсионные препараты растертых в порошок материалов.

#### Физико-механические исследования продуктов, гидратированных при автоклавной обработке

Результаты испытаний прочности на сжатие образцов гидротермального твердения сланцевых зол в зависимости от температуры и времени автоклавной обработки, представленные на рис. 1 и 2, указывают на ряд закономерностей:

а) механическая прочность образцов, изготовленных из сланцезольного теста, значительно меньше прочности образцов, изготовленных из раствора;

б) у материалов, изготовленных из сланцезольного теста, максимальную механическую прочность показали образцы, подвергнутые гидротермальной обработке при 140° (20 часов);

в) повышение температуры гидротермальной обработки до 175° приводит к некоторому понижению механической прочности образцов, изготовленных из сланцезольного теста;

г) для образцов, изготовленных из сланцезольного раствора, максимальная механическая прочность наблюдается в случае обработки их при 175° (12 часов) и 190° (4 часа).

Таким образом, данные, представленные на рис. 1 и 2, показывают, что в зависимости от вида вяжущего (тесто или раствор), температуры и времени автоклавной обработки механическая прочность сланцезоль-

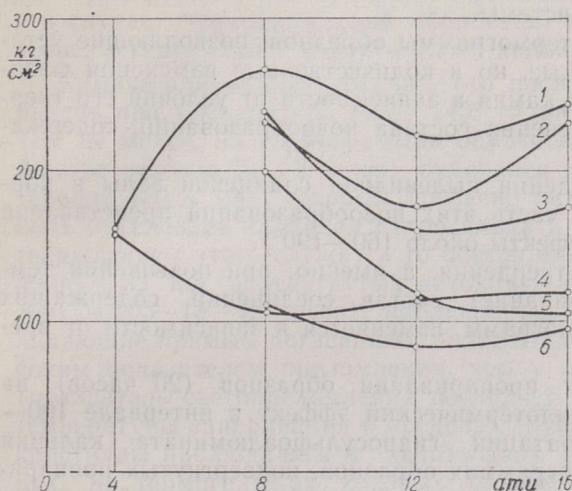


Рис. 1.  
Механическая прочность сланцезольного камня.

- 1 — К<sub>13</sub>(1 : 3)
- 2 — К<sub>26</sub>(1 : 3)
- 3 — К<sub>25</sub>(1 : 3)
- 4 — К<sub>13</sub>(1 : 0)
- 5 — К<sub>26</sub>(1 : 0)
- 6 — К<sub>25</sub>(1 : 0)

Время гидротермальной обработки 12 часов.

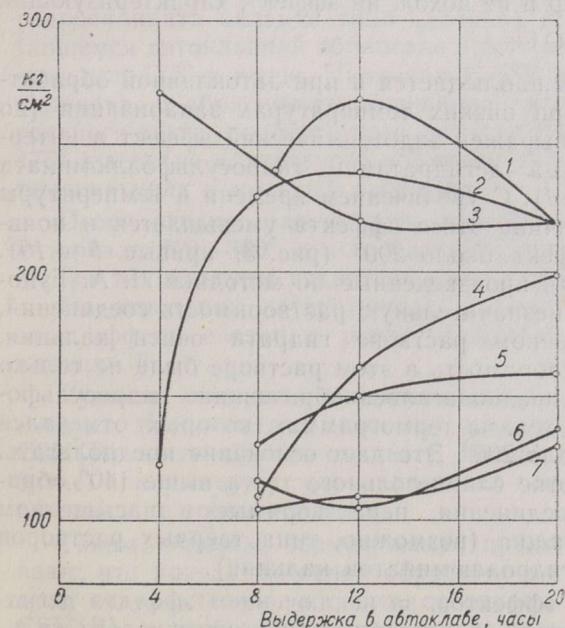


Рис. 2.  
Механическая прочность сланцезольного камня.

- 1 — 175°(1 : 3)
- 2 — 203°(1 : 3)
- 3 — 190°(1 : 3)
- 4 — 140°(1 : 3)
- 5 — 140°(1 : 0)
- 6 — 175°(1 : 0)
- 7 — 203°(1 : 0)

ных вяжущих изменяется в довольно широких пределах. Естественно, что такое колебание механической прочности зависит в первую очередь от состава и количества тех новообразований, которые образуются в процессе гидротермальной обработки.

### Термографические исследования сланцезольных вяжущих, гидратированных при автоклавной обработке

Сложность и многообразие процессов, происходящих при гидротермальной обработке сланцезольных вяжущих, вызвали необходимость начать работу с изучения процессов, протекающих при автоклавной обработке сланцезольного теста, как более простой по сравнению со сланцезольным раствором системы.

На рис. 3 представлены термограммы образцов, позволяющие установить не только качественные, но и количественные изменения фазового состава сланцезольного камня в зависимости от условий его твердения и, прежде всего, изменения состава новообразований, содержащих  $\text{SO}_3$ .

В первые дни при твердении пылевидной сланцевой золы в нормальных условиях большая часть этих новообразований представлена гипсом (рис. 3, кривая 1, эффекты около  $160\text{--}190^\circ$ ).

При изменении условий твердения, а именно: при повышении температуры до  $80^\circ\text{C}$  (пропаривание), состав соединений, содержащих  $\text{SO}_3$ , судя по характеру термограмм, изменяется в зависимости от времени пропаривания.

При непродолжительном пропаривании образцов (20 часов) на термограммах отмечается эндотермический эффект в интервале  $100\text{--}145^\circ$ , свойственный дегидратации гидросульфатоалюмината кальция (рис. 3, кривая 2). На термограммах образцов, подвергнутых пропариванию в течение 80 часов (рис. 3, кривая 3), появляется новый эндотермический эффект с максимальным отклонением около  $200^\circ$ , который носит расплывчатый характер и не похож на эффект, характеризующий дегидратацию  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  [7].

Подобная закономерность наблюдается и при автоклавной обработке сланцезольного теста. При низких температурах запаривания (до  $140^\circ$ ) на термограмме ясно выражен эндотермический эффект в интервале  $100\text{--}145^\circ$ , свойственный дегидратации гидросульфатоалюмината кальция (см. рис. 3, кривая 4). С увеличением времени и температуры автоклавной обработки величина этого эффекта уменьшается и появляется эндотермический эффект около  $200^\circ$  (рис. 3, кривые 5—10). Химические определения  $\text{SO}_3$ , произведенные по методике Л. А. Гудович (цит. по [8]), указали на незначительную растворимость соединений, содержащих  $\text{SO}_3$ , в насыщенном растворе гидрата окиси кальция. Характерно, что низкая растворимость в этом растворе была не только у тех образцов, в которых предполагалось образование гидросульфатоалюмината кальция, но и у тех, на термограммах которых отмечался эндотермический эффект около  $200^\circ$ . Это дает основание предполагать, что при автоклавной обработке сланцезольного теста выше  $140^\circ$  образуются  $\text{SO}_3$  содержащие соединения, нерастворимые в насыщенном растворе гидрата окиси кальция (возможно, типа твердых растворов гидросульфатоалюминатов и гидроалюминатов кальция).

Природа всех остальных эффектов, за исключением эффекта дегидратации гидрата окиси кальция и декарбонизации углекислого каль-

ция (соответственно при 520 и 800—830°), связана с изменениями, происходящими в гидросиликатной составляющей сланцезольного камня. На термограммах продуктов автоклавного твердения (рис. 3, кривые 5—9) хорошо заметен эндотермический эффект в интервале 630—690°. На основании литературных данных<sup>[4]</sup> можно утверждать, что он связан с выделением воды из гидросиликата кальция типа  $C_2SH(B)$ ,  $\beta$ -гидрата двухкальциевого силиката. Этот гидросиликат при гидротермальной обработке сланцезольных вяжущих может появляться как в результате гидратации присутствующего в пылевидной сланцевой золе двухкальциевого силиката, так и в результате пробуждения сланцезольного стекла под действием гидрата окиси кальция. Эндотермический эффект в интервале 480—520°, появляющийся на термограммах как в случае нормального твердения вяжущего, так и в случае гидротермальной обработки, вызывается, как указывалось выше, дегидратацией гидрата окиси кальция.

Химический анализ показал, что после автоклавной обработки образцов при температуре выше 140° гидрат окиси кальция отсутствует. Тем не менее, на термограммах образцов, запаренных при 175 и 203° (соответственно 20 и 8 часов), отмечался эндотермический эффект в интервале 470—490°, который, согласно литературным данным<sup>[2]</sup>, может быть обусловлен наличием гидросиликата кальция типа  $C_2SH(A)$ . Подтверждением этого служит и то обстоятельство, что в шлифах, изготовленных из зол, подвергнутых автоклавной обработке при 175° (20 часов) и 203° (8—12 часов), наблюдались анизотропные кристаллы, обладающие прямым погасанием, положительным удлинением и более высоким показателем преломления, чем у основной гелеобразной массы (показатель светопреломления последней колеблется в зависимости от температуры запаривания в пределах 1,552—1,601). Характерно, что эти кристаллы наблюдались в значительном количестве лишь в тех образцах, на термограммах которых отмечался эндотермический эффект в интервале 470—490°.

Все вышесказанное позволяет сделать заключение о присутствии гидросиликата кальция типа  $C_2SH(A)$  в сланцезольном тесте, подвергнутом автоклавной обработке в течение длительного времени (20 часов) при 175° и выше. Наличием  $C_2SH(A)$ ,  $\alpha$ -гидрата двухкальциевого силиката, и объясняется понижение механической прочности сланцезольного теста, подвергнутого автоклавной обработке при температуре 175° в течение длительного времени (20 часов) или при более высоких температурах и меньшей выдержке.

Особо следует рассмотреть природу экзотермического эффекта в интервале 810—860°, амплитуда которого увеличивается по мере повышения температуры гидротермальной обработки.

На основании литературных данных можно говорить о том, что этот эффект связан с рекристаллизацией обезвоженных силикатов кальция.<sup>[4]</sup>

Судя по тому, что экзотермический эффект отмечался около 860°, следует предполагать, что из низкоосновных гидросиликатов типа  $CSH(B)$  в сланцезольном тесте, подвергнутом гидротермальной обработке, присутствуют гидросиликаты с основностью 1,25<sup>[1]</sup>, по-видимому, отвечающие составу  $C_5S_4H_n$ .

Таким образом, термограммы, представленные на рис. 3, показывают, что при автоклавной обработке в сланцезольном тесте присутствуют гидросиликаты кальция, основность которых примерно 1,25, типа  $CSH(B)$ , и гидросиликаты с основностью, приближающейся к двум.

Из последних при низких температурах запаривания (до  $140^{\circ}$ ) и продолжительной выдержке (20 часов), а также при более высокой температуре ( $175^{\circ}$ , 8 часов) образуется в основном  $\beta$ -гидрат двухкальциевого силиката и, вероятно, богатая известью фаза (состав  $C_7S_4H_n$ ), а при более высоких температурах запаривания (при этих же выдержках), кроме  $\beta$ -, присутствует и  $\alpha$ -гидрат двухкальциевого силиката.

Из тех же работ<sup>[1, 4]</sup> известно, что  $\alpha$ -гидрат двухкальциевого силиката,  $C_2SH(A)$ , значительно снижает прочность изделий.

На рис. 4 представлены термограммы продуктов гидратации, полученных при автоклавной обработке сланцезольного раствора (вяжущее — песок 1:3), характеризующие изменения фазового состава сланцезольного камня\* в зависимости от температуры гидротермальной обработки.

Необходимо обратить внимание на два обстоятельства, отличающие эти термограммы от термограмм сланцезольного теста, обработанного в автоклаве (см. рис. 3).

Первое отличие заключается в том, что петля экзотермического эффекта при  $820-930^{\circ}$ , характеризующего присутствие в пробах гидросиликатов волокнистого строения типа  $CSH(B)$ , имеет в отдельных случаях некоторый перегиб (рис. 4, кривые 2, 4, 6), особенно хорошо заметный в случае добавки к смеси песок-зола 20% тонкомолотого песка (рис. 4, кривые 7, 8).

Наличие экзотермического эффекта в интервале  $820-860^{\circ}$  указывает, что в сланцезольных растворах присутствует гидросиликат состава  $C_5S_4H_n$ , а наличие экзотермического эффекта в интервале  $870-930^{\circ}$ , вероятно<sup>[4]</sup>, обусловлено дегидратацией гидросиликатов, основность которых выше единицы.

Следовательно, ступенчатое образование гидросиликатов кальция является общей закономерностью не только в случае автоклавной обработки портланд-цементных растворов, как это было установлено ранее<sup>[1, 9]</sup>, но и в случае обработки сланцезольных растворов.

Второе отличие состоит в том, что на термограммах сланцезольных растворов, представленных на рис. 4, отсутствует эндотермический эффект в интервале  $470-490^{\circ}$ , т. е. эффект, свойственный дегидратации гидросиликата типа  $C_2SH(A)$ ,  $\alpha$ -гидрата.

Последний не способен создавать прочное цементирующее вещество, и поэтому отсутствие его в составе сланцезольных растворов, подвергнутых автоклавной обработке, следует рассматривать как положительное явление.

На термограммах рис. 4 видны эндотермические эффекты, свойственные гидросиликатам кальция, основность которых приближается к двум, а именно: в интервале  $730-780^{\circ}$  ясно виден эндотермический эффект, свойственный дегидратации  $C_2SH(C)$ ,  $\gamma$ -гидрата, а в интервале  $630-690^{\circ}$  — эндотермический эффект, свойственный дегидратации  $C_2SH(B)$ ,  $\beta$ -гидрата двухкальциевого силиката.

Величина амплитуды этих эндотермических эффектов, по сравнению с подобными для сланцезольного теста, весьма незначительна. В связи с этим можно утверждать, что основная масса цементирующего вещества в сланцезольных растворах состоит из низкоосновных гидросиликатов типа  $CSH(B)$ .

Что касается соединений, содержащих в своем составе  $SO_3$ , то в сланцезольных растворах, подвергнутых автоклавной обработке, судя по характеру низкотемпературных эффектов (до  $250^{\circ}$ ), ни в одном слу-

\* Основная часть непрореагировавших зерен кварца была удалена по методике, описанной выше.

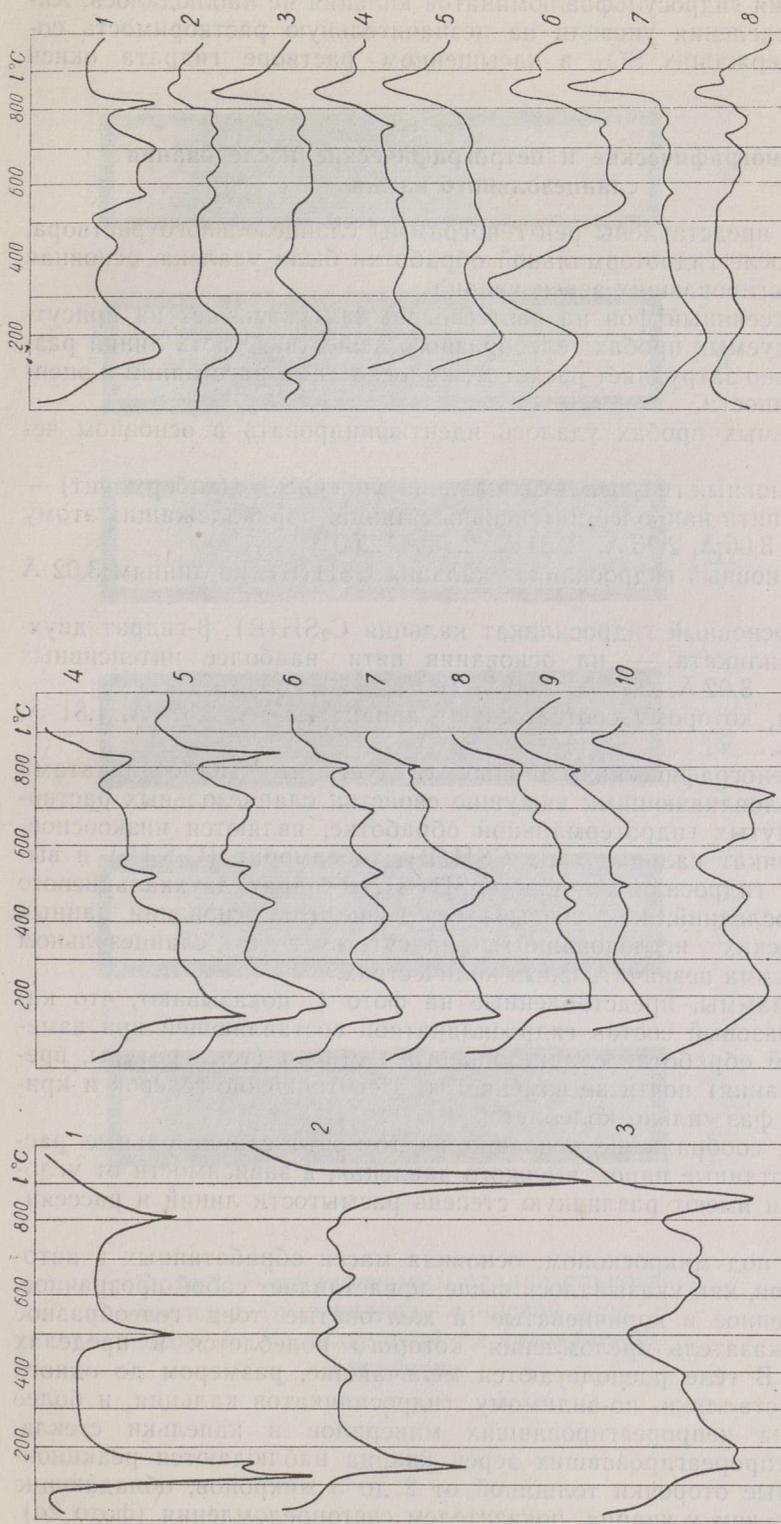


Рис. 3. Термограммы сланцевого теста (пылевидной сланцевой золы), гидратированного в различных условиях. 1 — нормальное твердение (7 дней); 2 — пропаривание при 80° (20 час.); 3 — пропаривание при 80° (80 час.); 4 — запаривание при 140° (8 час.); 5 — запаривание при 140° (12 час.); 6 — запаривание при 140° (20 час.); 7 — запаривание при 175° (9 час.); 8 — запаривание при 175° (20 час.); 9 — запаривание при 203° (8 час.); 10 — запаривание при 203° (20 час.).

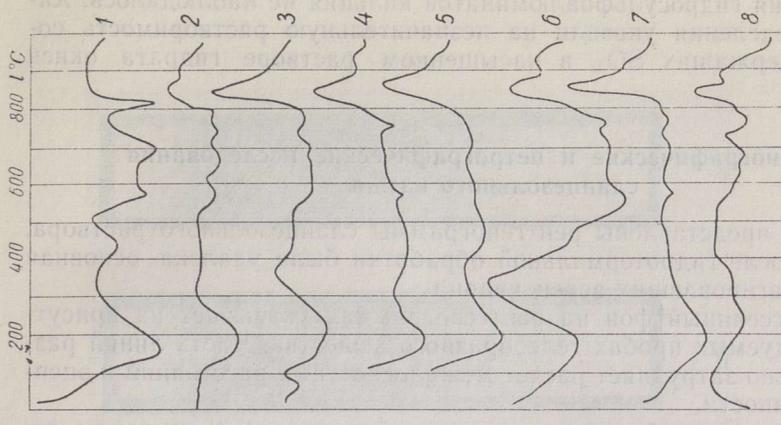


Рис. 4. Термограммы сланцево-зольных растворов, подвергнутых гидротермальной обработке. 1 — запаривание при 140° — 12 час. (K<sub>13</sub>); 2 — запаривание при 175° — 12 час. (K<sub>13</sub>); 3 — запаривание при 203° — 12 час. (K<sub>13</sub>); 4 — запаривание при 175° — 12 час. (K<sub>26</sub>); 5 — запаривание при 190° — 12 час. (K<sub>26</sub>); 6 — запаривание при 203° — 12 час. (K<sub>26</sub>); 7 — запаривание при 203° — 8 час. (K<sub>26</sub>); 8 — запаривание при 203° — 12 час. (K<sub>26</sub>).

чае образования гидросульфоалюминатов кальция не наблюдалось. Химические определения указали на незначительную растворимость соединений, содержащих  $\text{SO}_3$ , в насыщенном растворе гидрата окиси кальция.

### Рентгенографические и петрографические исследования сланцезольного камня

На фото 1 представлены рентгенограммы сланцезольного раствора, из которого после гидротермальной обработки была удалена основная часть непрореагировавших зерен кварца.

Сильно рассеянный фон на рентгенограммах указывает на присутствие в исследуемых пробах гелеобразного вещества. Часть линий размыта, что сильно затрудняет расчет межплоскостных расстояний и оценку их интенсивности.

В исследуемых пробах удалось идентифицировать в основном четыре фазы:

1) низкоосновный гидросиликат кальция типа  $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$  (тоберморит) — на основании пяти наиболее интенсивных линий, принадлежащих этому соединению: 3,06 Å, 2,96 Å, 2,81 Å, 2,13 Å, 2,00 Å;

2) низкоосновный гидросиликат кальция  $\text{CSH}(\text{B})$ , по линиям 3,02 Å и 1,81 Å;

3) высокоосновный гидросиликат кальция  $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$ , β-гидрат двухкальциевого силиката, — на основании пяти наиболее интенсивных линий: 3,37 Å, 3,02 Å, 2,75 Å, 2,00 Å, 1,81 Å;

4) α-кварц, которому соответствуют линии: 4,25 Å, 3,37 Å, 1,81 Å, 1,54 Å, 1,37 Å.

Из рентгенографических данных следует, что гидросиликатами кальция, обуславливающими вяжущие свойства сланцезольных растворов, подвергнутых гидротермальной обработке, являются низкоосновный гидросиликат кальция типа  $\text{CSH}(\text{B})$ , тоберморит ( $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$ ) и высокоосновный гидросиликат типа  $\text{C}_2\text{SH}(\text{B})$ , β-гидрат двухкальциевого силиката. Последний, как указывалось выше (на основании данных термографических исследований), присутствует в сланцезольном растворе в весьма незначительных количествах.

Рентгенограммы, представленные на фото 1, показывают, что качественный фазовый состав гидросиликатной составляющей при изменении условий обработки сланцезольного раствора (температуры, времени запаривания) почти не изменяется, а соотношение гелевой и кристаллической фаз сильно колеблется.

Последнее соображение основано на том, что сланцезольные растворы, обработанные паром высокого давления, в зависимости от условий обработки имеют различную степень размытости линий и рассеянности фона.

В шлифе, под микроскопом, основная масса обработанных в автоклаве образцов, как указывалось выше, представляет собой прозрачное, слабо окрашенное в коричневатые и желтоватые тона гелеобразное вещество, показатель преломления которого колеблется в пределах 1,552—1,601. В геле располагаются мельчайшие, размером до одного микрона, кристаллики, по-видимому, гидросиликатов кальция, и более крупные зерна непрореагировавших минералов и капельки стекла.

Вокруг непрореагировавших зерен кварца наблюдаются реакционные изотропные оторочки толщиной от 2 до 5 микронов, обладающие более низким, чем у кварца, показателем светопреломления (фото 2а). Поверхность значительной части капелек стекла также покрыта реак-

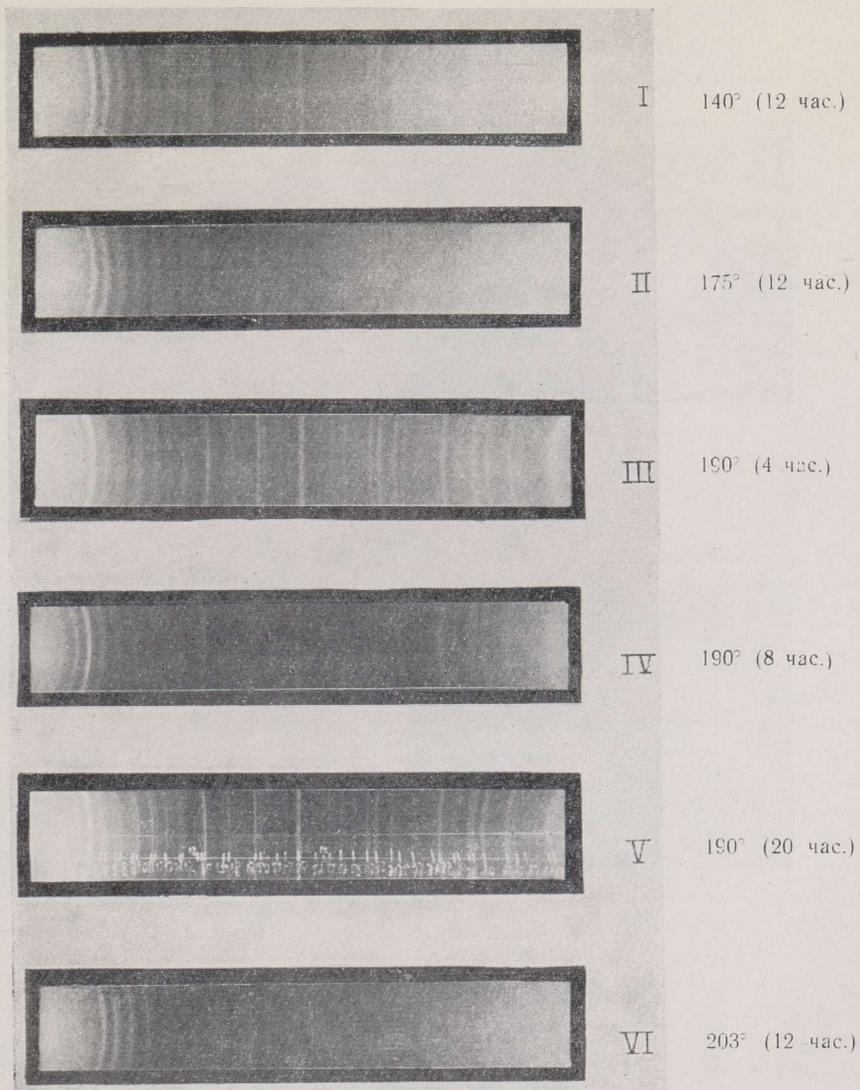
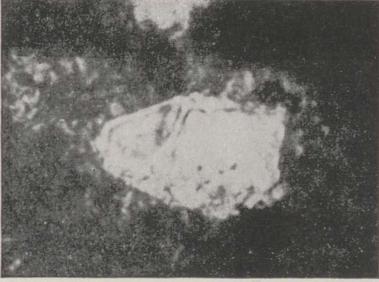
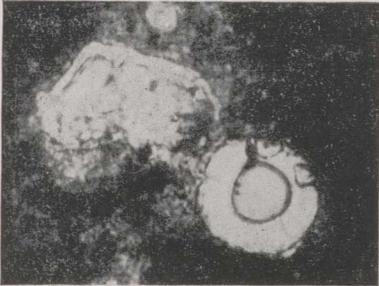


Фото 1. Рентгенограммы сланцезольного раствора (пылевидная сланцевая зола — песок, 1 : 3), подвергнутого автоклавной обработке.



*a* — зерно кварца с оторочкой  
в пылевидной сланцевой золе, обра-  
ботанной при  $203^{\circ}$  — 8 час. (Сня-  
то в проходящем свете, увел.  
 $250\times$ ).



*б* — оторочка, не действующая  
на поляризованный свет, вокруг  
стекловатых частиц пылевидной  
сланцевой золе, обработанной в  
автоклаве при  $203^{\circ}$  — 8 час. (Сня-  
то в проходящем свете, увел.  
 $250\times$ ).

Фото 2.

пионными оболочками (фото 2б), не действующими на поляризованный свет. Толщина этих каемок непостоянна — от 2 до 9 микронов. По всей вероятности, эти каемки представляют собой телеобразные гидросиликаты кальция, что подтверждается измерениями показателя светопреломления (1,511—1,532), а также их способностью разлагаться под воздействием углекислоты и растворяться в слабом растворе соляной кислоты.

### Заключение

На основании термографических, рентгенографических и петрографических исследований фазового состава продуктов гидротермального твердения сланцезольного теста и раствора можно сделать нижеследующие выводы.

1. В сланцезольном тесте с повышением температуры запаривания происходит изменение фазового состава:

а. Гидросульфоалюминаты кальция образуются в основном при низких температурах запаривания (до  $140^\circ$ ). Повышение температуры запаривания приводит к образованию более сложных соединений типа твердых растворов гидросульфоалюминатов и гидроалюминатов кальция.

б. Термографические исследования продуктов гидратации сланцезольного теста указывают на присутствие в их составе высокоосновных гидросиликатов типа  $\alpha$ - и  $\beta$ -гидратов и низкоосновного гидросиликата типа CSH(B).

в. При относительно низких температурах запаривания (порядка  $140^\circ$ ) в сланцезольном тесте из высокоосновных гидросиликатов кальция образуется главным образом  $\beta$ -гидрат двухкальциевого силиката, а при более высокой температуре запаривания наряду с ним появляется и  $\alpha$ -гидрат.

г. В связи с последним обстоятельством понижение механической прочности образцов, изготовленных из сланцезольного теста и подвергнутых запариванию при температуре свыше  $140^\circ$  (20 часов), объясняется появлением в составе сланцезольного камня  $\alpha$ -гидрата двухкальциевого силиката, неспособного создавать прочное цементирующее вещество.

2. По сравнению с образцами из сланцезольного теста образцы, изготовленные из сланцезольных растворов с добавкой тонкомолотого песка, имеют после автоклавной обработки повышенную механическую прочность, что происходит за счет увеличения содержания гидросиликатов кальция состава CSH(B) и появления тоберморита в цементирующем веществе. Последние возникают при автоклавной обработке в результате взаимодействия добавленных зерен кварца и гидросиликатов кальция, основность которых превышает 0,8.

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. L. Kalousek, Tobermorite and Related Phases in the System  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , Journ. Amer. Concrete Inst., Vol. 26, No. 10, 1955.
2. Ю. М. Бутт и А. А. Майер, Изучение процесса взаимодействия кремнезема с гидроксидом кальция при автоклавной обработке, Сб. трудов РОСНИИМС, № 11, 1956.
3. С. Н. Миронов, О. М. Астреева, Л. А. Малинина, О взаимодействии минералов  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  с тонкомолотым кварцевым песком при автоклавной обработке, «Цемент», № 2, 1957.

4. Ю. М. Бутт и Л. Н. Рашкович, Реакция в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  и гидратация силикатов кальция, Сб. трудов РОСНИИМС, № 10, 1956.
5. Н. Л. Дилакторский, О. Г. Киррет, Ю. И. Эйзен, Термический анализ горючего сланца-кукерсита, Изв. АН ЭССР, т. II, № 1, 1953.
6. Контроль производства цемента, т. II, Госстройиздат, М., 1952.
7. Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин, Петрография технического камня, Изд. АН СССР, 1952.
8. Ю. М. Бутт, Практикум по технологии вяжущих веществ, Промстройиздат, 1955.
9. Ю. М. Бутт и Л. Н. Рашкович, О взаимодействии портланд-цемента с кристаллическим кремнеземом при автоклавной обработке, «Цемент», № 2, 1956.

Институт строительства и строительных материалов  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
11 VII 1958

## HÜDRAULILISE KUKERMIIDI KIVISTUMISEST AUTOKLAAVIMISEL

N. Dilaktorski,  
geoloogilis-mineraloogiliste teaduste doktor

J. Galibina,  
tehniliste teaduste kandidaat

Resümee

Hüdraulilise kukermiidi taigna ja mördi hüdrotermilisel kivinemisel tekkinud uusmoodustiste koostise uurimine võimaldab teha järgmised järeldused:

1. 8—20 tunni kestel 140—200° temperatuuril autoklaavitud hüdraulilise kukermiidi taigna tsementeeriva osa põhimass koosneb suurema kaltsiumisisaldusega  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  tüüpi ja vähema kaltsiumisisaldusega  $\text{CSH}(\text{B})$  tüüpi kaltsium-hüdrosilikaatidest. Kivistunud hüdraulilise kukermiidi taigna suhteliselt madalam mehaaniline tugevus on tingitud suure hulga  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  tekkimisest.

2. Jahvatatud kvartslüüva lisamisel hüdraulilise kukermiidi taignale tekivad olulised muudatused kivistunud sideaine koostises.  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  tüüpi kaltsium-hüdrosilikaat reageerib kvartslüüvaga ja moodustab  $\text{CSH}(\text{B})$  tüüpi hüdrosilikaadi ning tobermoriidi, millel on paremad tsementeerivad omadused kui tüübil  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ .

3. Hüdraulilise kukermiidi taigna autoklaavimisel madalal temperatuuril (kuni 140°) tekivad kaltsium-hüdrosulfoaluminaadid. Kõrgematel temperatuuridel autoklaavimisel tekivad nii taignas kui ka mördis keerulisemad tahkete lahuste tüüpi ühendid.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Ehituse ja Ehitusmaterjalide Instituut

Saabus toimetusse  
11. VII 1958

## DAS ERSTARREN VON BRENSCHIEFERASCHE-BINDEMITELEN BEI DER AUTOKLAVEN BEHANDLUNG

N. Dilaktorski, E. Galibina

Zusammenfassung

Es wurde der phasische Bestand der beim hydrothermalen Erstarren des Brennschieferaschenteigs und der Brennschieferaschenlösung erhaltenen Produkte untersucht. Auf Grund der Untersuchung konnten folgende Schlüsse gemacht werden:

1. Die Hauptmasse des zementierenden Stoffes im Brennschieferaschenteig, der einer 8—20-stündigen autoklaven Behandlung bei 140—200° C unterworfen worden ist, besteht aus hochbasischem Hydrosilikat vom Typ  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  und aus niedrigbasischem Hydrosilikat vom Typ  $\text{CSH}(\text{B})$ . Das Vorhandensein beträchtlicher Mengen von  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  im erstarrten Brennschieferaschenteig bedingt seine geringere mechanische Festigkeit.

2. Das Einführen feingemahlten Quarzsandes in den Brennschieferaschenteig hat wesentliche Veränderungen im phasischen Bestand des erhaltenen Kunststeins zur Folge: das Kalziumhydrosilikat vom Typ  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$  reagiert mit dem Quarzsand, wobei Hydrosilikat vom Typ  $\text{CSH}(\text{B})$  entsteht, das bekanntlich bessere zementierende Eigenschaften aufweist als  $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ .

3. Bei der autoklaven Behandlung des Brennschieferaschenteigs entstehen Kalziumhydrosulfoaluminate meistens bei niedrigeren Temperaturen (bis 140° C). Ein Steigern der Temperatur (über 140°) verursacht sowohl im Brennschieferaschenteig als auch in der Brennschieferaschenlösung das Entstehen komplizierterer Verbindungen vom Typ der festen Lösung der Kalziumhydrosulfoaluminate und Kalziumhydroaluminate.

Institut für Bauwesen und Baumaterialien  
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen  
am 11. Juli 1958