

Prof. John Bensted

School of Crystallography, Birkbeck College, University of London, U.K.

## Cementy hydrofobowe

## Hydrophobic Cements

### 1. Podstawy

Od dawna znane były różne domieszki hydrofobizujące i zwiększające wodoodporność (kwasy tłuszczowe o długich łańcuchach i ich sole wapniowe). W pierwszej połowie dwudziestego wieku stosowane były one przez pewien czas do poprawiania własności cementu. Nie ma zapisów stwierdzających wyraźnie od kiedy domieszki takie były stosowane, ale były one z pewnością używane około roku 1890, a powszechniej – począwszy od lat dwudziestych, w celu nadania odporności na działanie wody. W latach trzydziestych w Wielkiej Brytanii przedsiębiorstwo Blue Circle Group (później występujące na rynku pod różnymi nazwami, takimi jak APCM, BPCM i Cement Marketing Company) zaczęło wytwarzać cement zawierający zanieczyszczony stearynian wapniowy, który był sprzedawany pod nazwą *Aquacrete*. Był to cement przeznaczony zasadniczo do stosowania w zaprawach, a nie w betonach, ponieważ stwierdzono wówczas że zawiera powietrze, a to obniżało uzyskiwane wytrzymałości (1).

Nazwa hydrofobowy cement portlandzki została po raz pierwszy użyta przez profesora M.I. Chigierowicza z Moskiewskiego Uniwersytetu Inżynierii Lądowej i Wodnej. Cement ten, sporządzony przez zmielenie klinkieru portlandzkiego, gipsu i odpowiedniego dodatku hydrofobizującego, takiego jak kwas oleinowy, wszedł do produkcji przemysłowej w Cementowni Woskresieńskiej (w pobliżu Moskwy) z początkiem lat pięćdziesiątych (2). W Wielkiej Brytanii począwszy od roku 1957 wytwarzany był hydrofobowy cement portlandzki pod nazwą *Hydracrete*, uzyskiwany przez zmielenie klinkieru portlandzkiego z kwasem stearynowym zawierającym bardzo niewielką ilość kwasu oleinowego. Produkcja ta była odpowiedzią na zapotrzebowanie ówczesnego Ministerstwa Lotnictwa na cement portlandzki, który mógłby być przechowywany

### 1. Background

Various hydrophobic and waterproofing admixtures (longer chain fatty acids and their calcium salts) have been known for a long time and were employed periodically to improve cement properties in the first half of the 20<sup>th</sup> century. There are no clear records of when such admixtures were first utilised, but they have certainly been used from about 1890 and more extensively from the 1920s onwards, for providing some water resistance. During the 1930s in the U.K. the Blue Circle Group (then trading under various names like APCM, BPCM and the Cement Marketing Company) began the manufacture of a Portland cement incorporating a relatively impure calcium stearate, which was marketed under the name of *Aquacrete*. This was a cement essentially designed for use in mortars rather than in concrete, because in those days it was found to entrain air and this reduced the strength obtained (1).

The term Portland hydrophobic cement was first coined in 1949 by Professor M.I. Khigeroich of the Moscow Civil Engineering University. This cement, made by grinding Portland clinker, gypsum and a suitable hydrophobic agent like oleic acid, went into commercial production at the Voskresensk Cement Plant (near Moscow) in the early 1950s (2). In the U.K. Portland hydrophobic cement was manufactured by intergrinding Portland cement with stearic acid containing very little oleic acid under the name of *Hydracrete* from 1957 onwards. This manufacture followed a request from the then Air Ministry for a Portland cement which was capable of being stored in the open, but which would not lose its strength giving characteristics. The hydrophobic cement was required by the Royal Air Force for building a new airfield on Gan Island in the Indian Ocean (1).





Rys. 1. Lotnisko Mount Pleasant, widoczny pas startowy sporządzony przy użyciu hydrofobowego cementu portlandzkiego

Fig. 1. Mount Pleasant Airport, showing the runway made using hydrophobic Portland cement

pod gołym niebem nie tracąc swych cech nadających wytrzymałość. Cementu hydrofobowego domagały się Brytyjskie Siły Powietrzne do budowy nowego lotniska na wyspie Gan na Oceanie Indyjskim (1). Domieszki hydrofobizujące do cementów hydrofobowych zawierają kwasy naftalenowy, oleinowy, palmitynowy i stearynowy. Pełniejsze ich omówienie podane jest niżej.

Cementy wodoodporne (niezwilżalne wodą), które zawierają sole wapnia takie jak stearyniany, palmityniany lub oleiniany, jak wspomniany wcześniej *Aquacrete*, wykazywały „słabszą” hydrofobowość niż specjalnie wytwarzane cementy hydrofobowe. Jednak zapewniały ochronę przed wnikaniem wody i stosowane były w zaprawach do wytwarzania podkładowych warstw tynków, zwłaszcza gdy zmniejszona była przyczepność zaprawy, umożliwiając nałożenie warstwy zewnętrznej (1). Impregnowane cementy są uważane przez wielu za gorszy gatunek cementu hydrofobowego, a nie za całkowicie odrębną kategorię. Przez długi czas występował spór na temat czy cementy impregnowane powinny być uważane za cementy hydrofobowe, czy klasyfikowane oddzielnie (3, 4).

Zarówno *Hydracrete* jak i *Aquacrete* zostały wycofane z produkcji w Wielkiej Brytanii w roku 1974 w ramach planu racjonalizacji produktów, który został przeprowadzony ze względów handlowych. Jednak *Hydracrete* został wprowadzony z powrotem i był przez pewien czas produkowany (w roku 1982) do stosowania na Wyspach Falklandzkich, gdzie nie było odpowiednich krytych pomieszczeń magazynowych na cement. 30.000 ton tego cementu dostarczonych zostało w ramach kontraktu zawartego z Ministerstwem Obrony do rozbudowy lotniska, urządzeń wojskowych i innych obiektów budowlanych. Pewna ilość tego cementu została także wykorzystana do prac budowlanych na wyspie Południowa Georgia, na której mieści się Brytyjska Antarktyczna Stacja Badawcza.

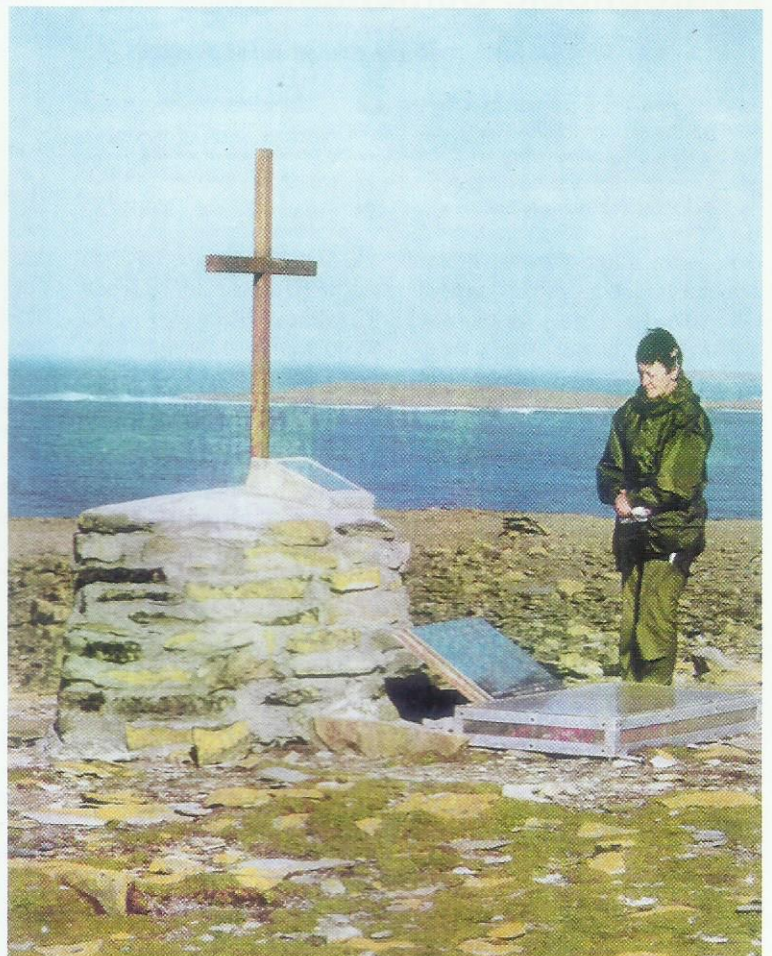
Przykłady zastosowań hydrofobowego cementu portlandzkiego pokazane są na rysunkach 1 i 2. Na rysunku 1 widoczny jest pas startowy lotniska Mount Pleasant, który został powiększony z użyciem hydrofobowego cementu portlandzkiego, by umożliwić lądowanie i startowanie dużych odrzutowców. Na rysunku 2 pokazany jest pomnik po-

Hydrophobic admixtures for hydrophobic cements include naphthenic, oleic, palmitic and stearic acids. These are discussed more fully later in the text.

Waterproofed (water-repellent) cements that contain calcium salts like the stearate, palmitate or oleate, like the aforementioned *Aquacrete*, have tended to be 'poorer' in terms of hydrophobicity than the designated hydrophobic cements. However, they have provided a measure of resistance to water penetration and in mortars for producing backing-coats on renderings, particularly if the suction had to be lowered to apply the top-coat (1). Waterproofed cements are regarded by many as a lower grade of hydrophobic cement and not as a completely different category. There has been controversy for a long time over whether waterproofed cements should be regarded as hydrophobic

cements or classified separately (3, 4).

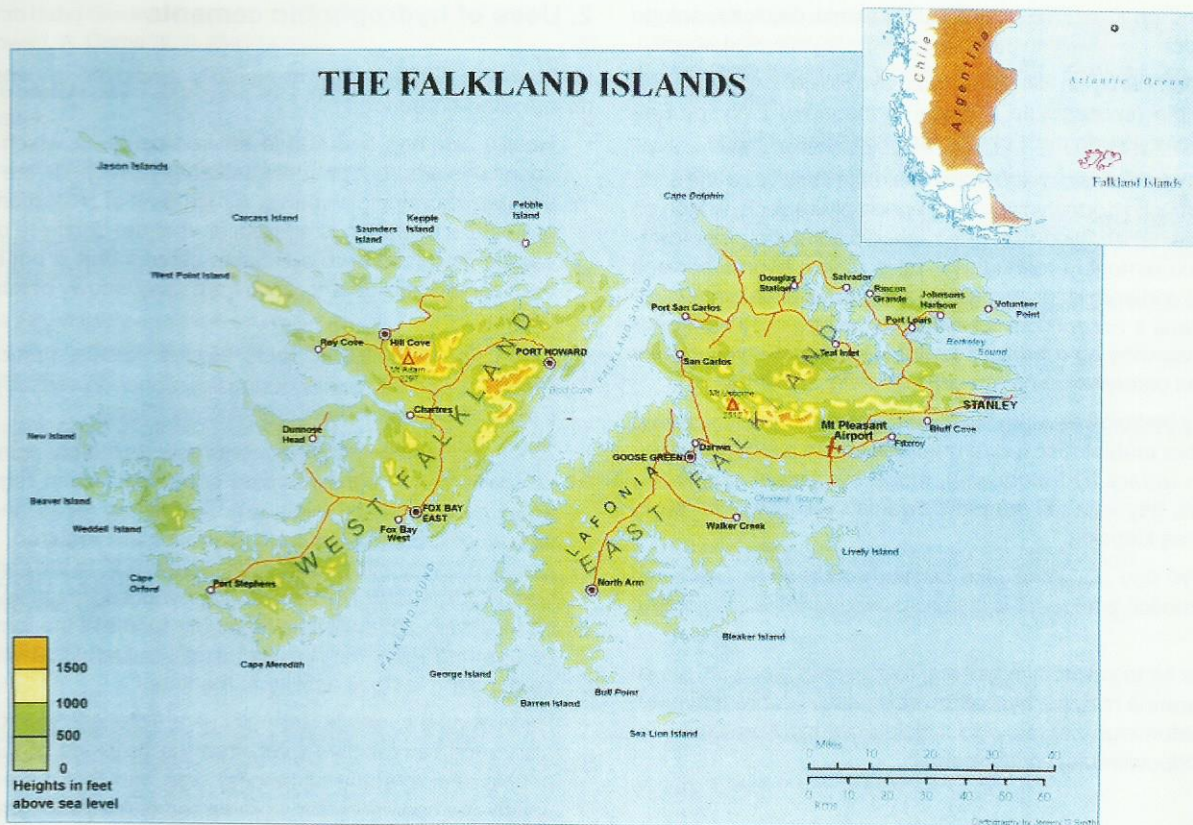
Both *Hydracrete* and *Aquacrete* were withdrawn from manufacture in the U.K. during 1974, because of a product rationalisation



Rys. 2. Pomnik ofiar wojny z okrętu HMS Sheffield, Wyspa Lwów Morskich, z cokołem sporządzonym przy użyciu hydrofobowego cementu portlandzkiego

Fig. 2. HMS Sheffield War Memorial, Sea Lion Island, with a base made using hydrophobic Portland cement





Rys. 3. Mapa Wysp Falklandzkich  
Fig. 3. Map of the Falkland Islands

święcony ofiarom wojny z HMS Sheffield wzniesiony na Wyspie Lwów Morskich, na południe od Wschodniego Falklandu; podstawa tego pomnika została utwardzona z użyciem hydrofobowego cementu portlandzkiego. Dla lepszej orientacji na rysunku 3 pokazano mapkę tego obszaru. Po wybudowaniu krytych magazynów stwierdzono, że nie ma już potrzeby stosowania hydrofobowego cementu portlandzkiego na wyspach Falklandzkich i w kolejnych pracach budowlanych, zarówno obiektów wojskowych jak i cywilnych, został on wyparty przez zwykły cement portlandzki. Niemniej jednak udane stosowanie cementu hydrofobowego w pracach budowlanych pokazało, że ten rodzaj cementu może być uważany za bardzo użyteczny materiał budowlany do stosowania w bardziej oddalonych obszarach, w których warunki klimatyczne mogą być wrogie i występują trudności ze zorganizowaniem transportu.

W przedstawianym artykule impregnowane cementy są więc – dla wygody i łatwego odróżnienia – traktowane jako „gorszy gatunek” cementu hydrofobowego, ale nazywane są *cementami impregnowanymi*, by odróżnić je od cementów hydrofobowych „lepszego gatunku”, które są krótko nazywane *cementami hydrofobowymi*.

## 2. Zastosowania cementów hydrofobowych

Cementy hydrofobowe mogą być z powodzeniem stosowane w budownictwie w przypadkach podanych niżej:

- Możliwości stosowania cementów hydrofobowych stwarzane są przez wrogie klimat i wilgotne środowisko, w którym warunki magazynowania są niekorzystne lub takich warunków nie ma. Zapewniany jest wysoki poziom ochrony przed przedwczesną hydratacją, tak że beton lub zaprawa mogą być wytwarzane z odpowiedniego cementu, którego własności nie uległy znacz-

nym zmianom. W tym celu w przeszłości w Wielkiej Brytanii opracowano specjalny rodzaj cementu, który był używany do budowy obiektów wojskowych i cywilnych. W tym celu w przeszłości w Wielkiej Brytanii opracowano specjalny rodzaj cementu, który był używany do budowy obiektów wojskowych i cywilnych. W tym celu w przeszłości w Wielkiej Brytanii opracowano specjalny rodzaj cementu, który był używany do budowy obiektów wojskowych i cywilnych.

Illustrated examples of the use of hydrophobic Portland cement are shown in Figures 1 and 2. Figure 1 shows the runway of the Mount Pleasant Airport, which was extended with hydrophobic Portland cement to enable large jets to land and take off. Figure 2 shows the HMS Sheffield war memorial on Sea Lion Island to the south of East Falkland, where the base of the memorial was strengthened by the use of hydrophobic Portland cement. A map of the area is shown in Figure 3 to aid clarity.

After covered storage facilities were built, there was considered to be no further need for using hydrophobic cement in the Falkland Islands and it was superseded by conventional Portland cement for subsequent building work on both military and civilian installations. Nevertheless, the successful employment of hydrophobic cement in the construction work indicated how this type of cement can be regarded as a very useful building material to employ in more remote locations where the climatic conditions can be hostile and logistics difficult.

In the present article waterproofed cements (for convenience of use and ease of differentiation) are therefore treated as a 'lower grade' of hydrophobic cement, but are referred to specifically as *waterproofed cements*, so as to differentiate them from the 'higher grade' of hydrophobic cements that are simply called *hydrophobic cements*.



niejszemu pogorszeniu w wyniku działania deszczu, śniegu lub wilgoci.

- Przykładami wrogich klimatów może być Rosja, zwłaszcza Syberia, Indie (szczególnie w porze monsunów) i Wyspy Falklandzkie w południowej części Oceanu Atlantyckiego.
- Przykłady środowiska wilgotnego obejmują stale używane szatnie w klubach sportowych i na basenach pływackich, w których występuje duża wilgotność, gdy zachodzi potrzeba przeprowadzenia ich remontu i rozbudowy. Takie użycie hydrofobowego cementu portlandzkiego wypróbowano z powodzeniem w Wielkiej Brytanii z początkiem lat siedemdziesiątych, gdzie został on zastosowany do renowacji szatni w klubie piłki nożnej (Elm Park) bez przerywania na ten czas działalności klubu.
- Cementy hydrofobowe zwykle zapewniają znakomitą płynność oraz dobrą urabialność (poza przerwaniem w niektórych przypadkach izolacji hydrofobowej), mogą być zatem stosowane wówczas, gdy warunki magazynowania i transportu na placu budowy są kiepskie.
- Mogą być one używane jako cementy murarskie z racji ich plastyczności, zdolności utrzymania wody i łatwości pompowania.
- Choć nie są to cementy najłatwiej rozprowadzające się w wodzie, staranne rozbicie hydrofobowej izolacji i dobre przygotowanie betonu lub zaprawy do użycia powinny zapewnić uzyskanie odpowiedniej wytrzymałości.

### 3. Zastosowania cementów impregnowanych

- Cementy impregnowane są stosowane do warstw podkładowych przy nakładaniu tynków, zwłaszcza o mniejszej przyczepności, by umożliwić nałożenie warstwy wierzchniej (1), jak na przykład przy izolowaniu ścian przed wilgocią. Domieszki takie jak stearyniany, dzięki temu że są niezwilżalne wodą, zmniejszają siły kapilarne, którymi woda jest wciągana do zaprawy lub betonu, a przez to wielkość absorpcji pod zerowym ciśnieniem (5).
- Cementy impregnowane okazały się użyteczne także jako podłoże przy stosowaniu powłok cementowych.
- Duża płynność i dobra urabialność uzyskiwane są zwykle przy ich specjalnych zastosowaniach, co ułatwia ich używanie w budownictwie przy sporządzaniu betonu mniej podatnego na wydzielanie mleczka cementowego podczas układania.
- Jednak trzeba wspomnieć, że jest wiele sporów dotyczących cementów impregnowanych i wartości środków impregnujących w ogóle. W pracach laboratoryjnych trudno jest wykazać że dzięki ich użyciu uzyskuje się jakąkolwiek określoną korzyść w postaci zmniejszenia przepuszczalności, ale uważa się dość powszechnie, że w praktyce ich stosowanie pozwala na łatwiejsze otrzymywanie nieprzepuszczalnego betonu (5).

### 4. Własności cementów hydrofobowych

Cementy hydrofobowe powinny wykazywać co najmniej zmniejszenie szybkości pogarszania się ich własności podczas składowania lub transportu w warunkach niekorzystnych, na przykład w obecności wilgoci lub w wilgotnym klimacie, przed konkretnym ich użyciem do betonu lub zaprawy. Zwykle przez te cementy, mające konsystencję bardziej galaretowatą niż większość innych cementów wykorzystywanych do betonów i zapraw, osiągana jest dobra urabialność. Każde opóźniające działanie hydrofobizującej

## 2. Uses of hydrophobic cements

Hydrophobic cements can be usefully employed in construction as indicated hereunder:

- Hostile climates and humid environments, in which storage conditions are poor or non-existent, give scope to the application of hydrophobic cements. A high level of protection against premature hydration is offered, so that the concrete or mortar can be produced from a suitable cement that is not suffering from appreciable deterioration from rainy, snowy or humid conditions.
- Examples of hostile climates include Russia, particularly in Siberia, India (especially during the monsoon season) and the Falkland Islands in the South Atlantic Ocean.
- Examples of humid environments include the changing rooms of sports clubs and swimming pools that are in regular use and where humidity levels are high, when repair and extension work involving concrete or mortar are required. This application was applied successfully in the U.K. in the early 1970s when hydrophobic Portland cement was successfully employed for refurbishment of the changing rooms at the former football ground (Elm Park) of Reading Football Club without disrupting the football activity at the time.
- Hydrophobic cements normally give excellent flowability and also good workability (apart from the breaking of the hydrophobic seal in some instances), and can thus be employed where site conditions for storage and conveyance are poor.
- They can be utilised as masonry cements on account of their plasticity, water retentivity and ease of pumping.
- Although they are not the easiest of cements to disperse in water, careful breaking of the hydrophobic seal and good preparation for concrete or mortar use should ensure that suitable strength is attained.

## 3. Uses of waterproofed cements

- Waterproofed cements have been used for backing-coats on renderings, particularly when suction has to be lowered in order to apply the top-coat (1), as in dampproofing. Admixtures like stearates through their water-repellent properties reduce the capillary forces by which water is drawn through a mortar or concrete and thus the rate of absorption under zero head (5).
- They have also proved useful as a base for applying cement paints.
- Good flowability and workability properties are normally given in their specialist applications, which facilitates use in construction by making a concrete less liable to bleeding during placement.
- However, it should be remembered that there is much controversy about waterproofed cements and the value of waterprooferers in general. In laboratory work, it has been difficult to show that any definite advantage in the direction of reduced permeability is gained by their use, but it is fairly widely held that in practice their utilisation enables an impermeable concrete to be obtained more easily (5).

## 4. Properties of hydrophobic cements

Hydrophobic cements should at the very least reduce the rate of deterioration of cement during storage or transport under unfavo-



domieszki jest zazwyczaj wyrównywane przez niższy stosunek wody do cementu stosowany przy sporządzaniu mieszanek, zwłaszcza w przypadku chudych mieszanek betonowych.

Hydrofobizujące dodatki otulają cząsteczki cementu i zatrzymują około 1% dodatkowego powietrza. Wynika to ze zmydlenia tłuszczowej domieszki w zasadowym środowisku hydratyzującego cementu. To zatrzymywanie powietrza przyczynia się w pewnym stopniu do przeciwstawiania się działaniu mrozu. Pojawia się także przydatna własność: zmniejszenie przepuszczalności. Hydrofobowa warstewka zostaje zniszczona podczas mieszania cementu i kruszywa z wodą i zachodzić może normalna hydratacja. Ta powłoka pozostaje w betonie (lub zaprawie) i nadaje własność niezwilżania wodą, co jest dodatkowo korzystne dla odporności na działanie mrozu.

Hydrofobowy cement portlandzki jest nieco bardziej pylisty niż inne cementy, ale to *samo przez się* nie powinno stwarzać poważniejszych problemów przy jego używaniu. Duża sypkość tego rodzaju cementu ułatwia transport i czynności wykonywane przed jego zmieszaniem z wodą i kruszywem. Dodatek hydrofobizujący działa także przy rozdrabnianiu klinkieru z dodatkiem gipsu na gotowy cement jako środek ułatwiający mielenie, poprawiając w ten sposób ekonomikę pracy młynów, agregatów o dużej wydajności.

Ważne jest by urabialność była możliwa do przyjęcia. Hydrofobowe otoczki nie zawsze mogą być łatwo przerwane przy zarabianiu z wodą w danych warunkach panujących na placu budowy i niekiedy może być potrzebna większa ilość wody do zniszczenia tych otoczek. Jeżeli się wystrzeżga dodania zbyt dużej ilości wody, nie będzie ujemnego wpływu na narastanie wytrzymałości. W praktyce przerwanie otoczek nie stanowi poważnego problemu, ale jedynie jest po prostu irytujące. Przerwanie otoczek osiąga się często ręcznie, zrywając otoczkę hydrofobową za pomocą oskardów lub łopat, jeżeli odpowiednie mechaniczne urządzenia przerywające otoczki nie są dostępne na miejscu.

Przy wyznaczaniu czasów wiązania hydrofobowych cementów portlandzkich odpowiednie konsystencje mogą być niekiedy osiągnięte przy 30% zawartości wody, ze względu na konieczność zerwania hydrofobowych otoczek, tak by osiągnięty został spójny zaczyn. Jednak im bardziej galaretowata – w porównaniu z innymi cementami portlandzkimi – konsystencja zostaje osiągnięta, w tym większym stopniu przyczynia się to do zwiększenia urabialności wytworzonego betonu (lub zaprawy).

Hydratacja hydrofobowego cementu portlandzkiego przebiega tak samo jak hydratacja cementów portlandzkich. Jednak dodatki hydrofobizujące mogą powodować pewne opóźnienie procesu wiązania, choć wytrzymałości na ściskanie po 2, 7 i 28 dniach powinny być zadowalające.

Hydrofobowy cement portlandzki nie zapewnia zwykle osiągnięcia bardzo wysokich wytrzymałości betonu, nie mogą też być stosowane w jego przypadku przy wytwarzaniu betonu lub zaprawy konwencjonalne superplastyfikatory.

## 5. Własności cementów impregnowanych

Cement impregnowany jest zwykle produkowany przez domieszczenie lub domieszanie do cementu portlandzkiego małej ilości dodatku tłuszczowego (zwykle około 0,2%), którym jest najczęściej stearynian na przykład wapnia, glinu lub innego metalu lub nawet niezmydlający się olej. Taki cement jest niezwilżalny wodą, ale zwykle nie jest on całkowicie wodoszczelny. Jednak, jak wspomniano wcześniej, może się on nadawać na obrzutkę dla zabezpieczenia przed wilgocią i na podkład pod dekoracyjne wykończenia, gdzie może utworzyć powierzchnię o równym odsysaniu

urable conditions, as in damp or humid conditions or climates prior to actual use on the concrete or mortar job. Good workability is commonly attained by these cements being more jelly-like in consistency than most other cements employed in concrete or mortar. Any retarding activity of the hydrophobic admixture is commonly offset by the lower water/cement ratios used in the mixes, especially in lean concrete mixes.

Hydrophobic agents coat the cement particles and entrain ca. 1% additional air. The latter arises from saponification of the fatty admixture in the alkaline medium of the hydrating cement. This air entrainment offers some assistance in militating against frost attack. Useful permeability-reducing properties also arise. The hydrophobic film is broken down when cement and aggregate are mixed together with water and normal hydration can proceed. This coating remains in the concrete (or mortar) and imparts water repellent properties that are additionally beneficial for frost resistance.

Hydrophobic Portland cement tends to be a little more dusty than other cements, but this *per se* should not cause any serious handling problems. The good flowability of this type of cement facilitates transportation and handling prior to mixing with water and aggregate. The hydrophobic agent also functions during cement production as a grinding aid for clinker-gypsum grinding to produce the finished cement, thus facilitating the economics of greater mill throughput.

It is important that workability be acceptable. The hydrophobic seal may not always be readily broken down during mixing with water under given site conditions and more water may sometimes be needed to break down the seal. Beware of allowing too much water to be added, so that strength development is not deleteriously affected. In practice the seal-breaking is not normally a serious problem, but merely an irritant. The seal-breaking is often achieved by manually piercing the hydrophobic seal with pickaxes or shovels, if suitable mechanical piercing devices are not available on-site.

When setting times are being determined for hydrophobic Portland cements, water consistencies of ca. 30% may be achieved at times, because of the need to have broken the hydrophobic seal, so as to achieve a consistent paste mix. However, the more jelly-like consistency obtained, as compared with other Portland cements, is an aid to the workability of the concrete (or mortar) being produced.

The hydration behaviour for hydrophobic Portland cement follows the same broad pattern as expected for Portland cements. However, the hydrophobic agents may cause some retardation of the setting process, but compressive strengths at 2, 7 and 28 days should be satisfactory.

Hydrophobic Portland cement is normally neither suitable for producing very high strength concrete nor for using with conventional superplasticisers in producing concrete and mortar.

## 5. Properties of waterproofed cements

Waterproofed cement is normally produced by grinding or blending into the Portland cement a small amount of a fatty agent (often ca. 0.2% wt), which is usually a salt like calcium, aluminium or other metal stearate or even a non-saponifiable oil. Such cement has water-repellent properties, but is not usually entirely waterproof. However, as indicated earlier, it can provide a rendering for dampproofing and a background for decorative finishes, where it can provide a surface with even suction and thus prevent patchiness of colour caused by uneven drying.



i w ten sposób zapobiec pstrakatości zabarwienia spowodowanej nierównym wysychaniem.

Wodoszczelny cement nie jest zalecany do prac konstrukcyjnych, zwłaszcza w konstrukcjach nośnych, ponieważ napowietrzenie spowodowane obecnością soli kwasów tłuszczowych może nadać betonowi sporządzonemu z tego cementu niską i niemożliwą do przewidzenia wytrzymałość. Beton (bardziej niż zaprawa) sporządzony z tego cementu nie tylko wymagałby starannego prowadzenia kontroli wytrzymałości na ściskanie, ale także każdy beton sporządzony maszynowo wymagałby, by czas jego zarabiania ograniczyć do minimum, dla zapobieżenia zbyt dużemu napowietrzeniu.

Choć sugerowano, by w przypadku domieszek które zmniejszają wnikanie wody określenie *wodoszczelny* zastąpić określeniem *wodoodporny*, nikt nie powinien oczekiwać by na przykład impregnowany beton był całkowicie wodoszczelny; będzie on jednak materiałem w którym – po stwardnieniu – w znacznym stopniu ograniczone są mechanizmy transportu wody (4, 5).

Jednak nadal występuje poważna kontrowersja dotycząca wartości impregnowanych cementów i powszechnego stosowania wprowadzanych do cementów dodatków impregnujących. Dodatki impregnujące, takie jak już wspomniane stearyniany metali, są niezwilżalne i zmniejszają siły kapilarne w wyniku działania których woda jest wciągana do zaprawy lub betonu i w ten sposób wielkość absorpcji pod ciśnieniem zerowym. Te dodatki impregnujące będą także zmniejszały kapilarne przenoszenie wody, ale nie będą zmniejszały dyfuzji pary wodnej przez beton pozostający w kontakcie z podłożem. Ta cecha niezwilżalności nie występuje w przypadku ciśnień większych od kilku centymetrów słupa wody. W laboratorium trudno jest wykazać, że jakaś korzyść związana ze zmniejszeniem przepuszczalności jest uzyskana dzięki użyciu dodatków impregnujących, ale dość powszechnie uważa się, że w praktyce ich stosowanie pozwala na znacznie łatwiejsze użytkowanie nieprzepuszczalnego betonu (5).

## 6. Przegląd cementów hydrofobowych

Obszerne badania hydrofobizujących dodatków organicznych i hydrofobowych cementów portlandzkich w oparciu o literaturę i przeszukiwania rynku zostały rozpoczęte w latach dziewięćdziesiątych (6). Badania te pozwoliły na stwierdzenie występowania trzech głównych obszarów problemowych:

- niewiele krajów jest zainteresowanych wytwarzaniem cementów hydrofobowych ze względu na niedostatecznie duże zapotrzebowanie na ich ciągłą produkcję,
- powszechnie spotyka się nierozróżnianie domieszek hydrofobizujących i impregnujących,
- uważa się że zmiany w wytwarzaniu worków na cement, polegające na wprowadzeniu impregnowanej membrany, czynią zbyt dużą produkcję cementów hydrofobowych na dużą skalę.

Najważniejsze pozytywne wnioski, jakie można wyciągnąć z tego sprawozdania, są następujące:

- choć produkcja cementów hydrofobowych nie jest ciągła, podejmowana jest ona w szeregu krajów gdy zachodzi tego bezpośrednia potrzeba spowodowana warunkami klimatycznymi albo odległym położeniem danych budowli,
- głównymi producentami cementów hydrofobowych są Rosja i Indie, ze względu na specyficzne potrzeby tych krajów.
- Inne kraje wytwarzają cementy hydrofobowe w małych ilościach jako cementy z „wartością dodaną”, gdy dyktuje to zapotrzebowanie.

Waterproofed cement is not recommended for structural work, particularly in load-bearing structures, because air entrainment caused by the presence of the fatty acid salt can give concrete made from this cement a possible low and unpredictable strength. If concrete (rather than mortar) to be made using this cement, not only would a careful check upon compressive strength need to be kept, but also any concrete made by machine would need to have its mixing time kept to a minimum so as to prevent too much air entrainment.

Although it has been suggested that the term *waterproof* be replaced by *water-resisting* for admixtures that reduce water penetration, nobody should expect a waterproofed concrete for example to be fully waterproof, but a modified material which significantly and substantially reduces water transport mechanisms in hardened concrete (4, 5).

Nevertheless, considerable controversy still arises concerning the value of waterproofed cements and the use of integral waterproofers in general. Waterproofers like the metal stearates already mentioned are water repellent and reduce the capillary forces by which water is drawn through a mortar or concrete and thus the rate of absorption under zero head. These waterproofers will also reduce capillary transmission of water, but not the diffusion of water vapour, through concrete in contact with the ground. This water-repellent action is not effective against water pressures in excess of a few centimetres. In the laboratory it is difficult to show that any definite advantage in the direction of reduced permeability is gained by the use of the waterproofers, but it is fairly widely held that in practice their use enables an impermeable concrete to be attained more easily (5).

## 6. Survey of hydrophobic cements

An extensive survey involving a literature and market search on organic hydrophobic admixtures and hydrophobic Portland cements was undertaken in the 1990s (6). This survey identified three main problem areas:

- Few countries have been interested in manufacturing hydrophobic cements because of insufficient demand for continuous production.
- Confusion between hydrophobic and waterproofing admixtures is commonly encountered.
- Changes in cement bag manufacture to include a waterproofed membrane has been considered to render large scale production of hydrophobic cements superfluous.

The main positive points to be gleaned from this Report are:

- Although hydrophobic cement production is not continuous, it is undertaken in a number of countries when there is an immediate need because of climatic conditions or remoteness of the particular locations for building.
- Russia and India are the main producers of hydrophobic cements, because of the specific needs of these countries.
- Other countries produce hydrophobic cement on a small scale as an added value cement where demand dictates.

## 7. Standards for portland hydrophobic cements

As mentioned above, most countries do not have standards for hydrophobic or waterproofed cements as such, but make use of the requirements given in Portland cement standards for these special Portland cements. However, there are operational standards for Portland hydrophobic cements in India and in the former



## 7. Normy na hydrofobowe cementy portlandzkie

Jak wspomniano wyżej, większość krajów nie ma norm na cementy hydrofobowe lub impregnowane jako takie, ale korzysta w przypadku tych specjalnych cementów portlandzkich z wymagań podanych w normach na cementy portlandzkie. Jednak w Indiach i w dawnym Związku Radzieckim są normy eksploatacyjne na hydrofobowe cementy portlandzkie. Hydrofobowe cementy portlandzkie są regularnie stosowane w Indiach, Bangladeszu, Chinach i niektórych państwach dawnego Związku Radzieckiego, szczególnie w Rosji.

Indyjska norma na hydrofobowy cement portlandzki ma oznaczenie IS 8046. Cement ten jest szybkoztwardniejącym cementem portlandzkim o minimalnej powierzchni właściwej 350 m<sup>2</sup>/kg zawierającym 0,1–0,5 zatwierdzonego dodatku hydrofobizującego. Stosowane dodatki hydrofobizujące zawierają kwas oleinowy, kwas stearynowy, kwas naftenowy, pentachlorofenol itd.

Norma indyjska obejmuje zarówno próby jakościowe jak i ilościowe. Jakościowa próba to badanie flotacji. Małą ilość cementu hydrofobowego rozsypuje się na powierzchnię wody w zbiorniku. Cement powinien unosić się na powierzchni przez czas nie krótszy niż 24 godziny. Ilościowa próba obejmuje badanie hydrofobowego cementu portlandzkiego i wzorcowego cementu portlandzkiego. Świeże, swobodnie rozsypujące się próbki tych cementów (5 g) są równo rozsypywane cienką warstwą w ściśle określonym naczyniu o średnicy 15 cm. Następnie próbki są wystawione na działanie wilgoci (względna wilgotność nie mniejsza niż 99,9%) przez 24 godziny w temperaturze 27±2°C. Ubytek masy tych próbek jest oznaczany w temperaturze 550°C. Wymaganie normowe jest takie, że cement hydrofobowy nie powinien mieć straty prażenia większej niż 30% wartości uzyskanej dla wzorcowego cementu portlandzkiego.

Norma w języku rosyjskim (GOST 10178:1988) stosowana w dawnym Związku Radzieckim nie podaje rodzaju dodatków hydrofobizujących które mają być stosowane w produkcji hydrofobowego cementu portlandzkiego. Jednak wcześniejsze wydania tej normy wyszczególniały stosowanie kwasu oleinowego (0,08–0,10%), kwasów naftenowych (0,10–0,12%), oddzielanych z niektórych gatunków ropy naftowej (C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>COOH, gdzie n = 8–13), i benzyny mydlarskiej (0,20–0,25%), uzyskiwanej przez traktowanie ługiem ropy naftowej I zawierającej 50% wody (3, 6, 7).

Norma GOST zawiera badanie hydrofobiczności. Zwykły (niehydrofobowy) cement wzorcowy powinien wchłonąć kroplę wody ze swej powierzchni w ciągu 1–2 sekund. Cement hydrofobowy nie powinien wchłonąć kropli w czasie krótszym niż 5 minut.

Nie ma specjalnych norm na hydrofobowe cementy portlandzkie w Europie ani w Ameryce Północnej, mimo że są one od czasu do czasu wytwarzane w niektórych krajach z tych konyunentów (3, 6, 7). Te hydrofobowe cementy portlandzkie są produkowane tak by odpowiadały wymaganiom eksploatacyjnym stosowanych obecnie norm dotyczących cementu portlandzkiego, takich jak EN 197-1 w Europie lub ASTM C150 w Stanach Zjednoczonych. W innych krajach, w których sporadycznie ma miejsce produkcja (jak Republika Południowej Afryki lub Korea Południowa), dotrzymywane są kryteria eksploatacyjne stosowanych w tych krajach norm na cement portlandzki.

W Chinach hydrofobowe cementy portlandzkie spełniają wymagania eksploatacyjne dla cementów portlandzkich, podane w normie GB 175.

## 8. Hydrofobowe cementy glinowe

W literaturze technicznej na temat hydrofobowych cementów glinowych opublikowanych zostało bardzo mało prac (8, 9). Cemen-

Soviet Union. Hydrophobic Portland cements are employed regularly in India, Bangladesh, China and some of the states of the former Soviet Union, especially Russia.

The Indian Standard for hydrophobic Portland cement is IS 8043. This cement is a rapid-hardening Portland cement with minimum surface area 350 m<sup>2</sup>/kg containing 0.1- 0.5% wt of an approved hydrophobic agent. The hydrophobic agents used include oleic acid, stearic acid, naphthenic acid, pentachlorophenol etc.

The Indian standard contains both a qualitative and a quantitative test. The qualitative test is a flotation one. A small amount of the hydrophobic cement is sprinkled on water in a container. The cement shall float on the water for a period of not less than 24 hours. The quantitative test involves testing the hydrophobic Portland cement and a reference Portland cement. Fresh, free flowing samples of these cements (5 g) are evenly spread in a thin layer in a specified 15 cm diameter dish. Then the samples are exposed to a relative humidity not less than 99.9% for 24 hours at 27±2°C. The mass loss for them is determined at 550°C. The normative requirement is that the hydrophobic cement shall not give a loss-on-ignition value more than 30% the value given by the reference Portland cement.

The Russian language standard (GOST 10178:1988) used in the former Soviet Union does not specify the type of hydrophobic agents to be used in hydrophobic Portland cement manufacture. However, earlier editions of this standard specified the use of oleic acid (0.08-0.10% wt), naphthenic acids (0.10-0.12% wt), derived from certain crude oils (C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>COOH where n = 8-13), and soap naphtha (0.20-0.25% wt), derived from alkali treatment of the oils and containing 50% water (3, 6, 7).

The GOST specification has a standard qualitative test for hydrophobicity. The normal (non-hydrophobic) reference cement should absorb a drop of water from its surface in 1-2 seconds. The hydrophobic cement should not absorb the drop in less than 5 minutes.

There are no specific standards for hydrophobic Portland cements in Europe or North America, even though they are made from time to time in a number of these countries (3, 6, 7). These hydrophobic Portland cements are produced to comply with the performance requirements of the prevailing Portland cement standards, such as EN 197-1 in Europe or ASTM C150 in the United States. In other countries where occasional production has taken place, like South Africa and South Korea, the performance criteria of the national Portland cement standards are adhered to.

In China, hydrophobic Portland cements comply with the performance requirements of Portland cements, as given in the national standard GB 175.

## 8. Hydrophobic high alumina cements

Very little work has been reported on hydrophobic high alumina cements (HHACs) in the technical literature (8, 9). Such cements are at times used in remote locations in Russia where adequate storage facilities are unlikely to be available. High alumina cements (HACs) can be ground with hydrophobic admixtures like oleic, lauric and stearic acids (ca. 0.05% wt) to give a hydrophobic cement that can be stored for long periods in damp conditions without combining with water and producing lumps.

HHACs are said to have little effect upon setting and compressive strength development, apart from very early strengths at ca. 8 hours with HHAC containing 0.05% wt of hydrophobic admixture. At 0.10-0.25% hydrophobic admixture level the water repellent properties of HHAC rise substantially, but setting times and com-



ty takie są niekiedy stosowane w odległych obszarach w Rosji, gdzie nie ma odpowiednich urządzeń do magazynowania. Cementy glinowe mogą być mielone z dodatkami hydrofobizującymi, takimi jak kwas oleinowy, laurynowy lub stearynowy (około 0,05%), na hydrofobowy cement który może być składowany przez długi czas w warunkach wilgotnych, bez wiązania wody i zbrylania się.

Mówi się o hydrofobowych cementach glinowych, że mają mały wpływ na wiązanie i narastanie wytrzymałości na ściskanie, poza wytrzymałością po bardzo krótkim czasie, około 8 godzin w przypadku hydrofobowego cementu zawierającego 0,05% dodatku hydrofobizującego. Przy ilości dodatku hydrofobizującego 0,10–0,25% niezwilżalność hydrofobowego cementu glinowego znacznie się zwiększa, ale wiązanie i narastanie wytrzymałości na ściskanie do około 7 dni ulegają zwolnieniu. Uważa się także, że do cementów glinowych nie powinny być wprowadzane dodatki impregnujące, ponieważ mogą one poważnie pływać na wytrzymałość (8).

Jak w przypadku hydrofobowych cementów portlandzkich, hydrofobowa osłona na ziarnach hydrofobowego cementu glinowego zostaje usunięta przez intensywne mieszanie betonu.

Nie tylko nie ma norm na hydrofobowy cement glinowy, ale także nie ma w przypadku tego rodzaju cementu danych na temat wpływu dodatków hydrofobizujących i impregnujących na wytrzymałość po dłuższym czasie po zajęciu przemiany.

Konieczne jest podjęcie większej liczby prac w tej dziedzinie by otrzymać pewne, aktualne informacje, szczególnie na temat przebiegu procesu przemiany w hydrofobowym cemencie glinowym i jego trwałości w dłuższym okresie czasu, zanim ten hydrofobizowany produkt będzie mógł być zalecony do stosowania w pracach budowlanych.

## 9. Hydrofobowe cementy wiertnicze

Hydrofobowe cementy wiertnicze są stosowane w Rosji i niektórych innych krajach byłego Związku Radzieckiego, w odległych miejscach, gdzie urządzenia do magazynowania mogą nie zapewniać właściwego przechowywania, i w warunkach wilgotnego klimatu, tak by uniknąć pogorszenia ich własności przed użyciem do cementowania odwiertów. Rosja jest teraz w stadium adopcji norm ISO na cementy wiertnicze, takie jak ISO 10426-1, i zwiększa produkcję cementów wiertniczych klasy G i klasy H. Jednak tradycyjne cementy wiertnicze (zwykle znane pod nazwą cementy tamponażowe), które wytwarzane są zgodnie z GOST 1581, są jeszcze w wielu miejscach w użyciu. Taka sytuacja powstaje tam gdzie występuje lokalne zapotrzebowanie i obejmuje ona w niektórych obszarach hydrofobowe cementy wiertnicze.

Hydrofobowe cementy wiertnicze są wytwarzane w Rosji według normy GOST 1581:1985. W normie tej *zatwierdzone dodatki hydrofobizujące* mogą być dodawane do każdej z podstawowych klas cementu wiertniczego, w granicach zwykle takich samych jak dla hydrofobowych cementów portlandzkich stosowanych w zwykłych pracach budowlanych (10, 11).

W poprzedniej edycji tej normy (GOST 1581:1978) hydrofobowe portlandzkie cementy wiertnicze stanowiły oddzielną kategorię cementu, która była opisana jako *higroskopijny portlandzki cement wiertniczy* (12). Cement ten mógł zawierać następujące składniki:

- 0,025–0,050% trójetanoloaminy (w przeliczeniu na suchą masę),
- dowolne *aktywne dodatki mineralne*, maksymalnie do 12%,
- do 2% dodatków *powierzchniowo czynnych* dla poprawy własności technologicznych,

pressive strengths up to ca. 7 days are retarded. It is also said that waterproofers should not be added to HAC as they may seriously affect the strength (8).

As with hydrophobic Portland cements, the hydrophobic seal of HHAC is removed by intensive concrete mixing.

Not only are there no standards available for HHAC, but there are no available results on the effects of hydrophobic and waterproofing admixtures on long term converted strength values for this type of cement.

More work needs to be done in this area to obtain reliable-up-to-date information, particularly about the conversion process in HHAC and its long term durability, before this hydrophobised product can be recommended for use in construction activity.

## 9. Hydrophobic oilwell cements

Hydrophobic oilwell cements have commonly been utilised in Russia and some other states of the former Soviet Union for remote locations where storage facilities may not be good and in humid climatic conditions, so as to avoid deterioration before use in downhole cementing. Russia is now in the process of adopting ISO standards for oilwell cements like ISO 10426-1 and increasingly manufacturing Class G and Class H oilwell cements. However, supplies of the traditional oilwell cements (commonly known as plugging cements) that are manufactured to GOST 1581, are still in use in numerous locations. Such a situation arises where there is still a local demand, and this also includes hydrophobic oilwell cement in some areas.

Hydrophobic oilwell cements have been produced in Russia to the specification GOST 1581:1985. In this standard *approved hydrophobic additives* may be added to any of the main classes of oilwell cement, with limits normally being the same as for hydrophobic Portland cements used in normal construction work (10, 11).

In the previous edition of this standard (GOST 1581:1978), hydrophobic Portland oilwell cements were a separate category of cement, which was described as *low hygroscopic Portland oilwell cement* (12). This cement could contain the following:

- 0.025-0.050% wt triethanolamine (dry basis)
- optionally *active mineral additives* up to 12% wt maximum
- up to 2% *surface active agents* to improve the technical properties
- up to 1% wt grinding aids may be added during the grinding process provided that the cement properties are not detrimentally affected.

The quality of these Russian hydrophobic oilwell cements, as per the standard GOST 22236:1985 is guaranteed for 60 days after their supply, as compared with 30 days for the ordinary categories of construction cements, which compares respectively with times of 2 months and 1 month given previously in GOST 22236:1976.

There are as yet no plans to develop distinct hydrophobic Portland oilwell cements within the ISO 10426 series. Nevertheless, hydrophobic additives are becoming more commonly blended or mixed with Class G or Class H oilwell cements by the well cementing service companies, who undertake the downhole well cementing jobs. The purpose of such hydrophobic additions to the standard oilwell cements is to improve flowability or shelf life (particularly offshore or in more remote locations) prior to the start of the actual cementing job.



- do 1% dodatków ułatwiających mielenie dodawanych w procesie mielenia, pod warunkiem że nie wywierają one szkodliwego wpływu na własności cementu.

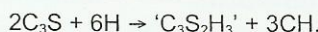
Jakość tych rosyjskich hydrofobowych cementów wiertniczych jest przez normę GOST 22236:1985 gwarantowana przez 60 dni po ich dostawie, w porównaniu z 30 dniami w przypadku zwykłych kategorii cementów konstrukcyjnych; można to porównać odpowiednio z czasami 2 miesiące i 1 miesiąc obowiązującymi poprzednio w normie GOST 22236:1976.

Nie ma jak dotychczas planów opracowania oddzielnej normy na hydrofobowe portlandzkie cementy wiertnicze w ramach szeregu ISO 10426. Niemniej jednak hydrofobizujące dodatki stają się coraz powszechniej dodawane do cementów wiertniczych klasy G lub klasy H przez przedsiębiorstwa, które wykonują prace przy cementowaniu otworów wiertniczych. Celem tych hydrofobizujących dodatków do normowych cementów wiertniczych jest polepszenie płynności lub dopuszczalnego okresu przechowywania (zwłaszcza w pasie przybrzeżnym lub w bardziej odległych miejscach) przed rozpoczęciem właściwych prac cementacyjnych.

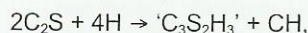
## 10. Hydratacja hydrofobowych cementów portlandzkich

W przypadku tych cementów mają miejsce normalne reakcje zachodzące w cemencie portlandzkim (13–15):

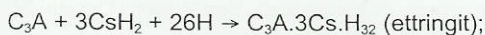
Alit  $C_3S$  – główna przyczyna wiązania i narastania wytrzymałości w początkowym okresie twardnienia:



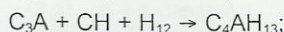
Belit  $C_2S$  – główna przyczyna późniejszego narastania wytrzymałości:



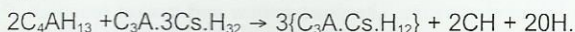
glinian  $C_3A$  – pomaga w regulacji wiązania, ale ma mały wkład w wytrzymałość:



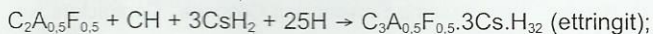
kiedy jest wystarczająca ilość gipsu by reagował z nim  $C_3A$ , tworzy się  $C_4AH_{13}$  (znany jako hydrokalumit):



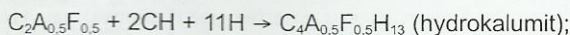
następnie hydrokalumit reaguje z ettringitem tworząc monosiarczanoglinian:



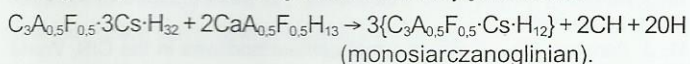
Glińnożelazian  $C_4AF$  ( $C_2A_{0.5}F_{0.5}$ ) – reaguje wolniej niż  $C_3A$  i również ma swój niewielki udział w wytrzymałości:



kiedy gips zostaje zużyty:

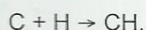


ettringit i hydrokalumit wzajemnie oddziałują na siebie:



W wyniku występowania roztworu stałego i obecności jonów zanieczyszczeń w fazach klinkierowych i – w konsekwencji – także w fazach uwodnionych, ettringit z glinianu i ettringit z glińnożelazianu ulegają zmieszaniu w roztworze stałym tak że są w rzeczywistości od siebie nierozróżnialne i tworzą ciągłą fazę uwodnioną.

Zawsze jest obecne w pewnej ilości wolne wapno, które na początku hydratacji daje wodorotlenek wapniowy:

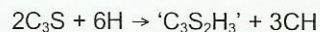


Dodatek hydrofobizujący może być w sposób prosty przedstawiony jako  $Hhyd$ , który w miarę postępu hydratacji ulega hydrolizie

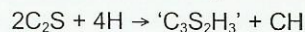
## 10. Hydration of hydrophobic portland cements

The normal Portland cement reactions (13–15) take place with this cement:

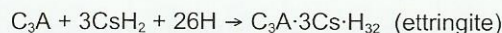
Alite  $C_3S$  – main cause of setting and early strength development:



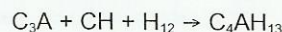
Belite  $C_2S$  – main cause of later strength development:



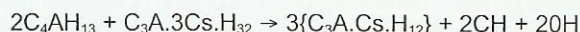
Aluminate  $C_3A$  – helps with set regulation but contributes little to strength:



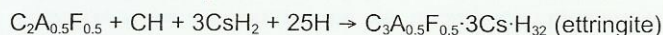
When there is insufficient gypsum for  $C_3A$  to react with,  $C_4AH_{13}$  (known as hydrocalumite) is formed:



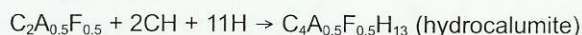
Hydrocalumite then effectively reacts with ettringite to form monosulphate:



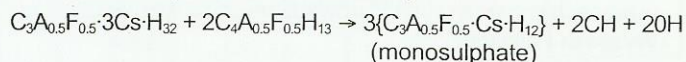
Ferrite  $C_4AF$  ( $C_2A_{0.5}F_{0.5}$ ) – slower than  $C_3A$  to react and also contributes little to strength:



When the gypsum is used up:

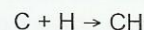


Ettringite and hydrocalumite effectively interact:

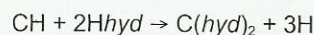


Due to the effects of solid solution, and presence of impurity ions in the clinker phases – and by consequence – in the hydrated phases too, ettringite ex aluminate and ettringite ex ferrite intermingle in solid solution and are in reality indistinguishable from each other and form a continuous hydrated phase.

There is always some free lime present, which produces calcium hydroxide at the beginning of hydration:



The hydrophobic agent can be simply represented as  $Hhyd$ , which undergoes saponification mainly to  $Ca(hyd)_2$  in the presence of calcium hydroxide (portlandite)  $CH$ , as hydration proceeds, which blocks the pores and produces a surface film:

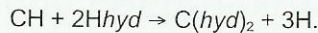


## 11. Conclusions

- Although in most European countries hydrophobic cement is not commonly used nowadays, the technology is not obsolete.
- Hydrophobic Portland cement could in the future be an 'added value' project, particularly in more remote or rural areas for small scale building work, especially where bagged cement is used and there is plenty of damp weather. Such areas could benefit from the use of a hydrophobic cement, where bags opened for construction work are laid out in the open and may have been opened prior to being utilised. Having a waterproofed membrane lining for the cement bags may offer some protection when the bag is opened and not subject to severe weather conditions, but would not protect unused cement in an opened bag awaiting usage.
- Large scale employment of hydrophobic Portland cement for military applications has proved to be successful in construction work carried out in Gan Island and in the Falkland Islands for example.
- Hydrophobic high alumina cements should not be used unless tests show that such cements will exhibit acceptable residual



głównie na  $C(hyd)_2$  w obecności wodorotlenku wapniowego (portlandytu) CH, który zatyka pory i wytwarza ciekłą warstwę powierzchniową:



## 14. Wnioski

- Choć obecnie w większości krajów europejskich cement hydrofobowy nie jest stosowany, jego technologia się nie dezaktualizuje
- Hydrofobowy cement portlandzki mógłby w przyszłości być produktem „wartości dodanej”, do prac budowlanych na małą skalę, zwłaszcza w obszarach bardziej odległych lub wiejskich, szczególnie tam, gdzie stosowany jest cement w workach i jest dużo dni wilgotnych. Na stosowaniu cementu hydrofobowego mogłyby skorzystać takie obszary, gdzie worki przygotowane do robót budowlanych są układane pod gołym niebem i bywają otwierane z wyprzedzeniem przed użyciem. Warstwa impregnująca w workach na cement może stanowić pewną osłonę po otwarciu worka gdy nie jest on poddany surowym warunkom pogodowym, ale nie ochroni ona nie wykorzystanego cementu czekającego na użycie w otwartym worku.
- Uwieńczono powodzeniem zostało stosowanie na dużą skalę hydrofobowego cementu do celów wojskowych, na przykład w pracach konstrukcyjnych prowadzonych na wyspie Gan I na Wyspach Falklandzkich.
- Hydrofobowe cementy glinowe nie powinny być stosowane jeżeli badania nie stwierdzą, że w panujących warunkach cementy te będą wykazywać możliwość do przyjęcia wytrzymałość po zajściu przemiany metatrwałych uwodnionych heksagonalnych glinianów wapniowych w hydrogranat  $C_3AH_6$  o zwartej budowie.
- Hydrofobowe portlandzkie cementy wiertnicze mogłyby być przydatne do stosowania w pracach przy wierceniu ropy i gazu w obszarach odległych lub wilgotnych. Cementy takie są tradycyjnie stosowane w Rosji i innych krajach Wspólnoty Krajów Niezależnych. Brak informacji o badaniach hydrofobizowanych cementów wiertniczych ISO klasy G lub klasy H.
- W niektórych obszarach przedsiębiorstwa wykonujące prace przy cementowaniu otworów wiertniczych sporadycznie wprowadzają dodatki hydrofobizujące do cementów wiertniczych ISO, by poprawić własności plastyczne tych cementów przed ich zmieszaniem z wodą.
- Głównym problemem przy stosowaniu cementów hydrofobowych jest zniszczenie wodoszczelnej warstewki podczas mieszania z wodą, kiedy do tego celu potrzebne są często brutalne metody, takie jak stosowanie kilofów i łopat, zwłaszcza w obszarach odległych.
- Impregnowane cementy portlandzkie, które mogą być przydatne przy nadawaniu odporności na działanie wilgoci i jako podstawa dekoracyjnych wykończeń, są „gorszym” rodzajem cementu hydrofobowego i zapewniają gorszą ochronę niż właściwe hydrofobowe cementy portlandzkie. Te impregnowane cementy portlandzkie są obecnie znacznie rzadziej stosowane.

strength subsequent to conversion of the metastable hexagonal calcium aluminate hydrates to the dense hydrogarnet  $C_3AH_6$  under the prevailing conditions.

- Hydrophobic Portland oilwell cements could be useful for employment in oil and gas drilling operations in remote or damp locations. Such cements have traditionally been utilised in Russia and other CIS states. No tests have been reported on hydrophobised ISO Classes of oilwell cements like Class G or Class H.
- Well cementing service companies occasionally blend hydrophobic admixtures with ISO oilwell cements, so as to improve flow properties of these cements prior to mixing with water in certain specific locations.
- The main problem with hydrophobic cements is the breaking of the hydrophobic seal during mixing with water, where crude methods like employing pickaxes and shovels are often needed for such utilisation, particularly in remote locations.
- Waterproofed Portland cements, which can be useful in damp proofing and as a base for decorative finishes, are an 'inferior' type of hydrophobic cement and offer less protection than true hydrophobic Portland cements. These waterproofed Portland cements are much less commonly used nowadays.

## Acknowledgements

The author wishes to thank Peter Jackson, Sampling and Scientific Services, Rugby, and Sir Rex Hunt, former Governor of the Falkland Islands (1980-1985), for helpful discussion.

## References/Literatura

1. P.J. Jackson, 'Cement Manufacture by UK Companies 1914-1994'. Jopet, Rugby (1999).
2. M.I. Khigerovich, 'Hydrophobic Cement and Hydrophobic Plastifying Admixtures' (in Russian). Promstroizdat, Moscow (1957).
3. J. Bensted, Hydrophobic cement – Part 1. World Cement 23, No. 7, 30-31 (1992).
4. J. Bensted, Hydrophobic cement – Part 2. World Cement 24, No. 5, 54-56 (1993).
5. F.M. Lea, 'The Chemistry of Cement and Concrete', 3<sup>rd</sup> Edition. Edward Arnold (Publishers) Ltd, London (1970).
6. M. Schieber, M. Nadu, J. Nissenbaum and M. Braiman, 'Organic Hydrophobic Admixtures and Hydrophobic Portland Cements. Literature Review and Market Search'. Hebrew University, Jerusalem (1997).
7. J. Bensted, M. Schieber and M. Nadu, Organic admixtures and hydrophobic Portland cements. Literature review and market research. Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, 11-16 May 2003, Durban, South Africa. 8 pp. Document Transformation Technologies, Durban (2003).
8. T.D. Robson, 'High Alumina Cement and Concrete'. Contractors Record Ltd, London (1962).
9. J. Bensted, Calcium aluminate cements, in 'Structure and Performance of Cements', 2<sup>nd</sup> Edition. (Eds. J. Bensted and P. Barnes), pp. 114-139. Spon Press, London and New York (2002).
10. J. Bensted, Oilwell cement standards – an update. World Cement 23, No. 3, 38-44 (1992).
11. J. Bensted, Oilwell cements and cement additives in the CIS. World Cement 24, No. 7, 39-47 (1993).
12. J. Bensted, Oilwell cements – Standards in current use. World Cement 19, No. 8, 310-319 (1988).
13. H.F.W. Taylor, 'Cement Chemistry', 2<sup>nd</sup> Edition. Thomas Telford Publishing, London (1997).
14. P.C. Hewlett (Ed.), 'Lea's Chemistry of Cement and Concrete', 4<sup>th</sup> Edition, Arnold Publishers, London (1998).
15. J. Bensted, Hydration of Portland cement, in 'Advances in Cement Technology', 2<sup>nd</sup> Edition. (Ed. S.N. Ghosh), pp.31-86. Tech Books International, New Delhi (2002).

This paper was presented at a Joint Meeting of the Society of Chemical Industry Construction Materials Group and the Concrete Society London & South East Club, London, 19<sup>th</sup> February 2004.