

Hydratacja ekspansywnych cementów siarczanowo-żelazianowych w podwyższonej temperaturze

Hydration of expansive calcium sulfoferrite cements at elevated temperature

1. Wprowadzenie

Hydratacja cementu portlandzkiego w zakresie temperatur 25–100°C została dobrze zbadana i ustalono, że w podwyższonych temperaturach przekraczających 25°C, a szczególnie w zakresie 75–100°C, proces hydratacji ulega przyspieszeniu. Jednak większość prac dotyczy technologii wytwarzania betonu metodą naporzania w atmosferze pary nasyconej, pod normalnym ciśnieniem. W przypadku autoklawizacji elementów konstrukcyjnych i dla cementów wiertniczych największe znaczenie mają procesy hydratacji w podwyższonych temperaturach (przekraczających 75°C) i pod ciśnieniem 30–250 MPa.

Liczne badania wykazały, że proces twardnienia zaczynu w temperaturze 110–20°C, a nawet w 60°C prowadzi do spadku wytrzymałości (1–4). Uważa się, że zmniejszenie wytrzymałości wiąże się z dwu etapowym powstawaniem uwodnionych krzemianów o małej zawartości wapnia. W pierwszym etapie powstaje C_2SH , który jest nietrwały termodynamicznie przy długim twardnieniu w podwyższonych temperaturach. W drugim etapie w wyniku hydrolizy uwodnionego krzemianu dwuwapniowego i dostępności krzemionki w wyniku postępującej hydratacji cementu powstają uwodnione krzemiany o małej zawartości wapnia. W celu ograniczenia tych procesów przemian należy skrócić trwanie pierwszego etapu. Zaleca się zapewnić jednoetapową krystalizację uwodnionych krzemianów o małej zawartości wapnia (5, 6). Warunki zapewniające powstawanie uwodnionych krzemianów o małej lub dużej zawartości wapnia zależą od szybkości przechodzenia do fazy ciekłej twardniejącego cementu, wapnia i krzemionki.

Gdy stosunek $CaO/SiO_2 < 1,5$ powstają uwodnione krzemiany wapniowe z grupy tobermorytu, które zapewniają długotrwałą trwałość stwardniałego zaczynu. W związku z tym, w celu zapewnienia powstawania korzystnych faz liczni badacze wprowadzali do składu cementu piasek kwarcowy, popiół lotny, żużel i inne bogate w krzemionkę dodatki. Jednak nawet dodanie do cementu wymienionych materiałów, nie wyklucza procesów przemian w zaczynie ze względu na ich małą reaktywność. Zwiększyć ją można poprzez zwiększenie powierzchni właściwej składników (7, 8), co

1. Introduction

Hydration of Portland cement at elevated temperature e.g. from 25°C to 100°C was the field of many researches and it is well known that at temperature higher than 25°C, particularly in the range 75–100°C, the hydration process is accelerated. However, the majority of works concern the heat treatment of concrete in saturated water vapour, under normal pressure. In case of autoclaving of precast elements and oil-well cements great importance have the hydration processes at elevated temperature (exceeding 75°) and under pressure of 30–250 MPa.

Numerous works have shown, that the hardening process of paste at 110–120°C and even at 60°C gives the decrease of strength (1–4). The view is taken that the decrease of strength is caused by the two – stage formation of low – calcium hydrated silicates. During the first stage C_2SH is formed, which is thermodynamically unstable during long hardening at elevated temperature. In the second stage, as a result of hydrolysis of hydrated dicalcium silicate and silica availability from cement hydration, low-calcium hydrated silicates are formed. In order to limit this decomposition process it is necessary to shorten the duration of first stage. It is recommended to ensure one single stage crystallization of low-calcium hydrated silicates (5, 6). The conditions ensuring the formation of high or low – calcium hydrated silicates depend of rapidity of lime and silica dissolution and passage to the liquid phase in hardening cement.

When the ratio $CaO/SiO_2 < 1,5$ the calcium silicates of tobermorite group are formed, which ensure long term stability of hardened paste. In order to ensure the formation of favourable phases in many cases quartz sand fly ash and slag or others materials rich in silica were added to cement.

However, even the addition to cement the above mentioned materials does not exclude the transformation processes in the paste, because of low reactivity of these additions. This can be improved by increasing the specific surface of components (7, 8), which favours the acceleration of silica reaction with $Ca(OH)_2$ and also

sprzyja przyspieszeniu reakcji SiO_2 z $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a także za pomocą zastosowania przyspieszaczy twardnienia, na przykład NaCl.

Biorąc pod uwagę, że trwałość stwardniałego zaczynu zapewnia stosunek $\text{C/S} < 1,5$ można zastosować do wytwarzania cementów klinkiery zawierające siarczany (9-11), co będzie wpływać na przechodzenie CaO do fazy ciekłej.

Oprócz wysokich temperatur, przy cementowaniu otworów wiertniczych i w trakcie eksploatacji złóż ropy i gazu powstają duże problemy w związku ze zjawiskami skurczu związanych z cementami portlandzkimi. Skurcz stwardniałego zaczynu cementowego powoduje powstawanie rys w strefie styku matrycy cementowej z przewodami eksploatacyjnymi i powierzchnią skał, przez które zachodzi przepływ gazu. Najkorzystniejszymi dla złóż gazu mogą być kompozycje złożone z ekspansywnych cementów lub z cementów wiertniczych z dodatkami sprzyjającymi utrzymaniu ekspansywnego, z gęstą mikrostrukturą, stwardniałego zaczynu cementowego w całym okresie eksploatacji złoża.

W licznych pracach wykazano (7, 12), że w warunkach wysokich temperatur bardziej trwałym jest stwardniały zaczyn złożony z hydrogranatów wapniowych. Surowcami wyjściowymi zapewniającymi taki skład zaczynu są szkła (13), naturalne minerały: wollastonit, grosular, kwarc (14), kaolin i odpady przemysłowe (15). Ogólnym wnioskiem wynikającym z tych prac jest, że powstawanie hydrogranatów zachodzi w wyniku zastępowania w fazie $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ czterech grup $[\text{OH}]^-$ przez grupy $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Stopień zastępowania i powstawania hydrogranatów jest uzależniony od stosunku szybkości rozpuszczania składników zawierających krzem, wapń i glin. Ogólnie stwierdzić można, że hydrogranaty są roztworami stałymi szeregu $\text{C}_3\text{AH}_6 - \text{C}_3\text{AS}_3$. Krystalochemiczna osobliwość hydrogranatów przejawia się w ciągłej zmianie ich właściwości, wynikającej z nieprzerwanej zmiany ich składu: parametry sieci krystalicznej zmniejszają się od 12,56 Å (C_3AH_6) do 11,84 Å (C_3AS_3), a współczynnik załamania światła rośnie od 1,605 do 1,735. Temperatura pików dehydratacji rośnie ze zwiększeniem zawartości SiO_2 w strukturze od 400 do 1000°C. Te zależności wykorzystuje się dla identyfikacji poszczególnych hydrogranatów.

Niezależnie od nielicznych badań procesu powstawania stwardniałego zaczynu cementowego złożonego z hydrogranatów ich wyniki powszechnie uznawane potwierdzają, że powstawanie hydrogranatów w twardniejącym zaczynie powoduje wzrost jego zagęszczenia i wytrzymałości. Z tego punktu widzenia ważne znaczenie ma badanie powstawania żelazistych hydrogranatów, w których Al_2O_3 jest zastąpione przez Fe_2O_3 . Wiadomo, że powstający w procesie hydratacji rozszerzających się cementów siarczanowych ettringit jest nietrwały w podwyższonej temperaturze. Z danych różnych autorów wynika, że graniczna temperatura jego trwałości wynosi 40–60°C (16), a w pracy (17) stwierdzono, że może on być trwały do 94–174°C. Della Roy (18) wykazała, że ettringit w warunkach dużej wilgotności może być trwały nawet do 254°C. Te różnice są spowodowane różnymi warunkami ogrzewania ettringitu we wspomnianych pracach.

by introducing hardening accelerators, for example NaCl.

Taking into account that the durability of hardened paste is linked with a ratio $\text{C/S} < 1,5$ one can use for cement production clinker containing sulphates (9-11), which will influence the passage of calcium ions to liquid phase.

Apart of high temperature by well cementing and during exploitation of oil and gas deposits big problems arise caused by shrinkage of Portland cement. Shrinkage of hardened cement paste causes formation of cracks in the cement thickening zone in the annuli of exploration wells. The most suitable for gas deposits may be the composites formed of expansive cements or oil-well cements with the expansive admixture which favour cement swelling and formation of paste with dense structure in whole exploitation period.

Many works have shown (7, 12), that at high temperature hardened paste formed of calcium hydrogarnets is more durable. The raw materials giving such paste composition are glass (13) and natural minerals: wollastonite, grosular, quartz (14), kaolinite and industrial by-products (15). General conclusion which can be drawn from these works is that the hydrogarnets are formed by replacing in the phase $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ four $[\text{OH}]^-$ groups by $[\text{SiO}_4]^{4-}$ anions. The degree of replacement during hydrogarnets formation depends of the velocity of dissolution of the components containing silica, calcium and alumina.

It can be stated generally that hydrogarnets are solid solution of the series $\text{C}_3\text{AH}_6 - \text{C}_3\text{AS}_3$. Interesting crystallographic aspects of hydrogarnets is manifested in continuous change of the properties caused by continuous change of their composition: the parameters of crystal lattice vary from 12,56 Å (C_3AH_6) to 11,84 Å (C_3AS_3) and the index of refraction increases from 1,605 to 1,735. Temperature of dehydration peak on DTA curve increases with the increase of SiO_2 content in the structure from 400°C to 1000°C. These relations are used for identification of individual hydrogarnets.

Independently of few experiments of formation of hardened hydrogarnets paste, their results commonly accepted confirm, that the crystallization of hydrogarnets in hardening paste causes the increase of its density and strength.

From this point of view great importance has the study of formation of ferrite hydrogarnets in which Al_2O_3 is substituted by Fe_2O_3 . It is known that ettringite formed during hydration process of expansive sulphate cements is unstable at elevated temperature. It is evident from the data of different authors that the threshold temperature of its stability is 40–60°C (16), but the conclusion of work (17) is that it can be stable until 94–174°C. Della Roy (18) has shown, that ettringite in the condition of high humidity can be stable even until 254°C. These differences are caused by various conditions of heating ettringite sample in mentioned studies.

As it was shown in paper (15) more stable is ferrite analogue of ettringite. Examination of multicomponent cements containing C_3S , C_2S , C_3A , with addition of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, or the mixture of Portland cement with fly ash and ferrite sulphate and also the mixture of CaO

Większą trwałość, jak to wykazano w pracy (15) ma żelazisty analog ettringitu. Badania wieloskładnikowych cementów zawierających C_3S , C_2S , C_3A z dodanymi $Fe_2(SO_4)_3$, lub mieszaniny cementu portlandzkiego z popiołem i siarczanem żelazowym, a także mieszanina $CaO + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$ wykazały, że niezależnie od temperatury i ciśnienia w badanych układach powstaje uwodniony trójsiarczanoferyt wapniowy, który daje na rentgenogramie refleksy przy d 3,85; 3,60; 2,78; 2,45; 2,06; 1,90 Å. Ze wzrostem czasu hydratacji jego zawartość wzrastała o czym świadczy wzrost intensywności pików na rentgenogramach.

Badania nasze obejmowały szybkość powstawania i skład produktów hydratacji i ich trwałość przy długim twardnieniu cementów siarczanowych. Przedmiotem badań był siarczanoferyt wapnia $C_2F \cdot C\bar{S}$, mieszaniny faz $C_2F \cdot C\bar{S}$, C_3S z tlenkiem żelaza i krzemionką. Badanie hydratacji tych składników prowadzono w temperaturze 20–150°C i pod ciśnieniem 30–50 MPa.

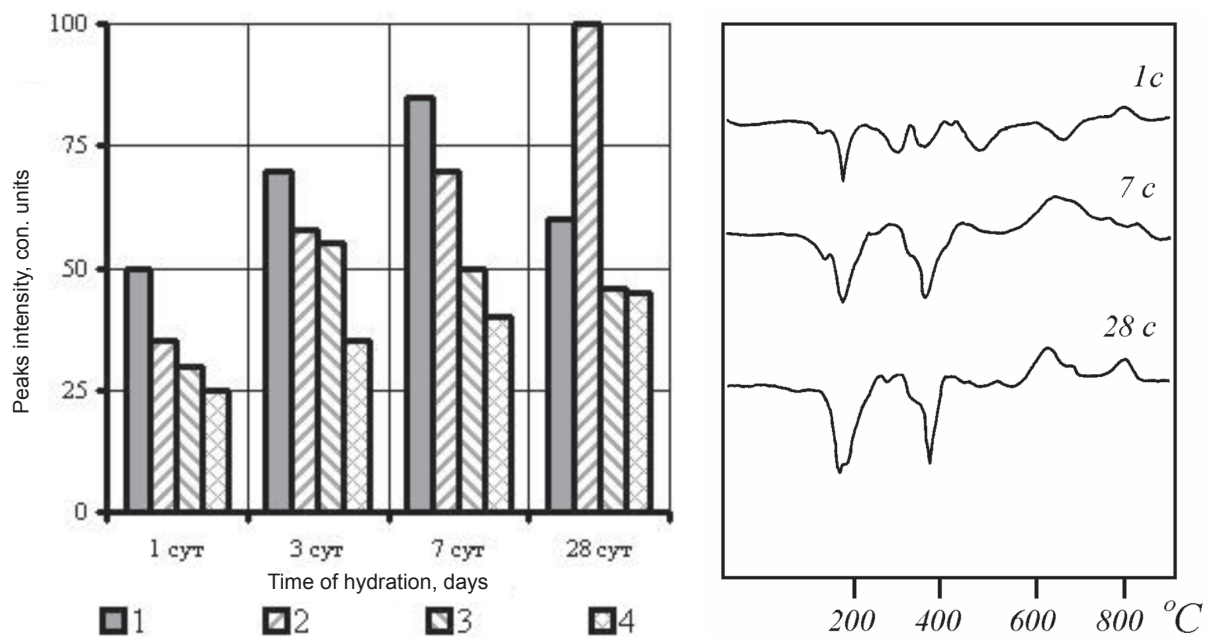
W normalnej temperaturze (20°C) hydratacja siarczanoferytu wapnia ($C_2F \cdot C\bar{S}$) w ciągu jednego dnia prowadzi do powstania żelazistego analogu ettringitu $C_3F \cdot 3CS \cdot H_{32}$ ($d = 9,85; 7,46; 2,46$ Å), żelazianu wapniowego C_4FH_{13} ($d = 8,02; 3,95; 2,93$ Å) i wodorotlenku żelaza $Fe(OH)_3$. Po siedmiu dniach obróbki hydrotermalnej można stwierdzić na podstawie DTA i rentgenografii, obok $C_3F \cdot 3CS \cdot H_{32}$, występowanie C_3FH_6 ($d = 5,20; 4,54; 3,19$ Å) i goethytu $FeO(OH)$. O obecności goethytu świadczą refleksy przy $d = 4,18$ i $2,69$ Å oraz występowanie na krzywej DTA efektów endotermicznych w zakresie 300–420°C i małego piku egzotermicznego w 680°C, związanego z przemianą $\alpha \rightarrow \gamma$ Fe_2O_3 (rysunek 1). Do 28 dni hydratacji skład produktów hydratacji zmienia się nieznacznie. Stwierdza się niewielkie zmniejszenie zawartości ettringitu o czym można sądzić na podstawie intensywności jego refleksu dyfrakcyjnego $d = 9,85$ Å i pojawienia się małego piku przy $d = 8,97$ Å oraz podniesienia tła przy $d = 6,05$ Å. Jest to charakterystyczne dla próbek twardniejących w 75–150°C i pod ciśnieniem 50 MPa

+ $Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$ has shown that, independently of temperature and pressure, in tested systems a hydrated trisulphate calcium ferrite is formed which has on the X-ray pattern the peaks at d equal 3.85, 3.60, 2.78, 2.45, 2.06, 1.90 Å. With the increase of hydration time its content increases which is seen in the greater intensity of peaks on the X-ray pattern.

Our investigation covered the kinetic of formation and composition of hydration products and their stability during long hardening of sulphate cements. The materials tested were: calcium sulfoferrite $C_2F \cdot C\bar{S}$, the mixture of phases: $C_2F \cdot C\bar{S}$, C_3S with ferrite oxide and silica. Hydration of these components were tested at temperature from 20°C to 150°C and under pressure in the range 30–50 MPa.

At normal temperature (20°C) hydration of calcium sulfoferrite ($C_2F \cdot C\bar{S}$) during one day gives the ferrite analogue of ettringite $C_3F \cdot 3CS \cdot H_{32}$ ($d = 9.85, 7.46, 2.46$ Å), hydrate of calcium ferrite C_4FH_{13} ($d = 8.02, 3.95, 2.93$ Å) and ferrite hydroxide $Fe(OH)_3$.

After seven days of heat treatment, DTA and X-ray examination has shown, apart of $C_3F \cdot 3CS \cdot H_{32}$, the presence of C_3FH_6 ($d = 5.20, 4.54, 3.19$ Å) and goethite $FeO(OH)$. The presence of goethite is confirmed by the peaks at $d = 4.18$ and 2.69 Å and an endothermic effect on DTA curve in the range 300–420°C and a small exothermic peak at 680°C, linked with the transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ Fe_2O_3 (Fig. 1). Until 28 days of hydration the composition of hydration products changes very little. One can found a small decrease of ettringite content, which is confirmed by smaller intensity of peak on X-ray pattern at $d = 9.85$ Å and appearance of weak line at $d = 8.97$ Å as well as the background elevation at $d = 6.05$ Å. It is typical for samples hardening during 28 days at 75–150°C and under pressure of 50 MPa. Apparently in these conditions a partial transformation of ettringite in monosulphate occurs with the formation of calcium sulphate semihydrate which is provided by endothermic peak at



Rys. 1. Zmiana intensywności refleksów dyfrakcyjnych (a) krzywe DTA (b) uwodnionego siarczanoferytu wapniowego
Fig. 1. Peaks intensity on X-ray pattern (a), DTA curves (b) of hydrated calcium sulfoferrite

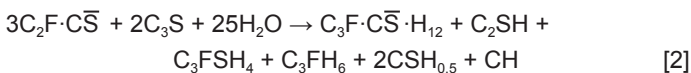
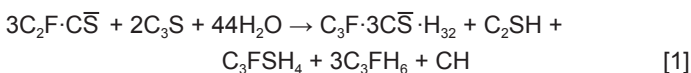
w ciągu 28 dni. Widocznie w tych warunkach zachodzi częściowa przemiana ettringitu w fazę monosiarczanu z utworzeniem półwodnego siarczanu wapniowego, o czym świadczy także pik endotermiczny w 170°C na krzywej DTA.

Na widmach w podczerwieni próbek występują pasma związane z hydroferytem wapniowym i goethytem (305, 400, 453, 665 cm⁻¹), uwodnionego siarczanoferrytu wapniowego (535, 850 i 1115 cm⁻¹) i siarczanu wapniowego (1120 i 1148 cm⁻¹).

We wszystkich pozostałych przypadkach to znaczy w T = 75–150°C i pod ciśnieniem od 30 do 50 MPa w okresie 3–7 dni twardnienia intensywność refleksów dyfrakcyjnych C₃F·3CS·H₃₂ wzrasta, przy czym główne zwiększenie intensywności zachodzi w przypadku próbek po 3 dniach twardnienia, a przy dłuższym twardnieniu zachodzi wolniejszy wzrost C₃F·3CS·H₃₂.

Hydratacja mieszaniny C₃S + C₂F·C \bar{S} przebiega z utworzeniem żelazistego ettringitu C₃F·3CS·H₃₂ uwodnionego krzemianu C₂SH, hydrogranatu C₃FSH₄, uwodnionego żelazianu wapniowego i wodorotlenku wapniowego. Te dane znajdują potwierdzenie w obliczeniach termodynamicznych.

Analiza reakcji:



wykazuje, że reakcja pierwsza jest bardziej prawdopodobna (zmiana potencjału termodynamicznego pierwszej reakcji wynosi – 148 kJ/mol, a drugiej reakcji – 131 kJ/mol). Obecność wodorotlenku wapniowego w układzie stabilizuje żelazisty analog ettringitu.

Powstawanie żelazistego hydrogranatu zachodzi stopniowo. Na podstawie rentgenogramów i widm w podczerwieni w próbkach po 7 dniach twardnienia występuje hydrogranat C₃FS_{0,5}H₄ dający refleksy przy d = 3,124; 2,803; 2,021 Å i pasma na widmie 800–1000 cm⁻¹ [SiO₄] oraz 600 – 640 cm⁻¹ [FeO₄].

W próbkach twardniejących 28 dni refleksy hydrogranatu przypadają przy większych kątach (d = 3,02; 2,72; 1,99 Å) co świadczy o wzroście zawartości SiO₂ w hydrogranacie, osiągającej stosunek Fe₂O₃/SiO₂ = 1. Również intensywność pasm absorpcji na widmach w podczerwieni w zakresie 600–640 cm⁻¹ i 800–900 cm⁻¹ ulegają wzmocnieniu, co także wiąże się ze zwiększeniem zawartości SiO₂ w strukturze hydrogranatu (rysunek 2).

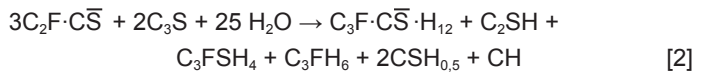
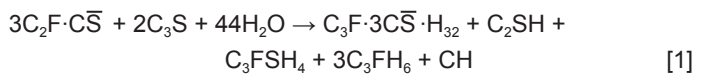
Dodatek SiO₂ do mieszaniny alitu z siarczanożelazianem wapnia w celu związania wodorotlenku wapniowego wykazała, że stosunek C–S–H do C₂SH₂ uległ zwiększeniu, jednak całkowite związanie SiO₂ nie

170°C on DTA curve.

On the infrared spectra of samples the bands of hydrated calcium ferrite, goethite (305, 400, 453, 665 cm⁻¹), hydrated calcium sulfoferrite (535, 850, 1115 cm⁻¹) and calcium sulphate (1120 and 1148 cm⁻¹) were found.

In all remaining cases, e.g. at 75–150°C and under pressure from 30 to 50 MPa in the period of 3–7 days of hardening the intensity of peaks on X – ray patterns of C₃F·3CS·H₃₂ is increasing. However, the major increase of intensity appears in the samples after 3 days hardening, but after longer time of hardening the increase is slower.

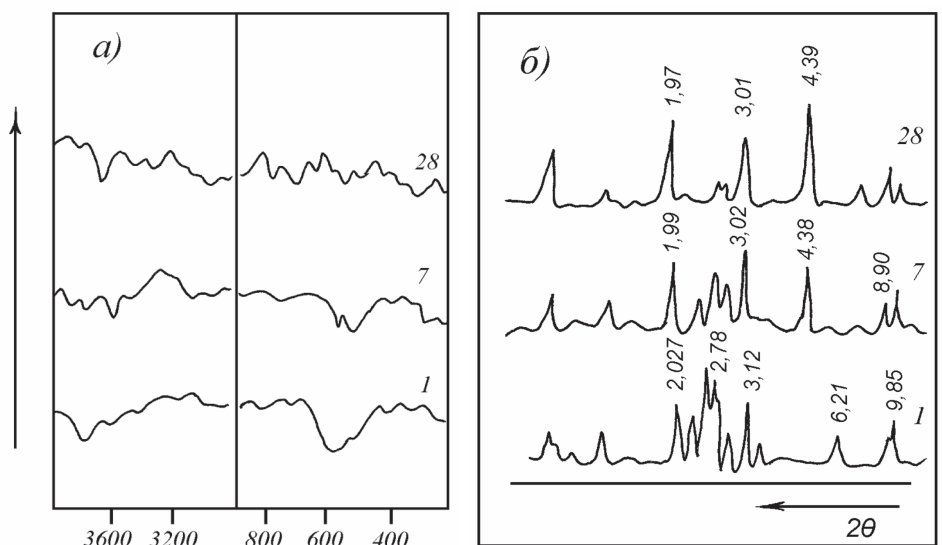
In the hydrated mixture C₃S + C₂F·C \bar{S} the „ferrite-ettringite” is formed C₃F·3CS·H₃₂ and hydrated silicate C₂SH, hydrogarnet C₃FSH₄, hydrated calcium ferrite and calcium hydroxide.



This phase composition is supported by thermodynamic calculations. The estimation of reactions show, that the first reaction is more probable (the change of Gibbs free energy of the first reaction is –148 kJ/mole and for the second –131 kJ/mole. The presence of calcium hydroxide is stabilizing ferrite analogue of ettringite.

Ferrite hydrogarnet formation proceeds gradually. According to X – ray patterns and infrared spectra in the samples after 7 days of hardening hydrogarnet C₃FS_{0,5}H₄ is present which gives peaks at d = 3.124, 2.803 and 2.027 Å and bands at 800–1000 cm⁻¹ ([SiO₄]⁴⁻) and 600–640 cm⁻¹ ([FeO₄]⁵⁻).

On the X – ray pattern of the samples after 28 days of hardening the lines of hydrogarnet appear at greater angles (d = 3.02, 2.72, 1.99 Å) which shows higher content of SiO₂ in the structure, approaching

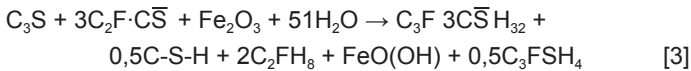


Rys. 2. Widma w podczerwieni (a) i rentgenogramy (b) zhydratyzowanej mieszaniny (C₃S + C₂F·C \bar{S})

Fig. 2. Infrared spectra (a) and X-ray pattern (b) of hydrated mixture (C₃S + C₂F·C \bar{S})

zaszło w ciągu 28 dni w związku z małą reaktywnością krzemionki, dodanej w formie kwarcu.

W następnym etapie badań do mieszaniny $C_3S + C_2F \cdot C\bar{S}$ wprowadzano hematyt Fe_2O_3 . Na podstawie rentgenogramów w produktach hydratacji stwierdzono: żelazisty analog ettringitu ($d = 9,85; 7,46; 2,46 \text{ \AA}$), hydrogranat C_3FSH_4 ($d = 3,02; 2,72; 1,99 \text{ \AA}$), ksonotlit ($d = 3,62; 3,07; 1,98 \text{ \AA}$ i charakterystyczny pik egzotermiczny w 820-880°C na krzywej DTA), tobermoryt ($d = 11,3; 3,07; 2,98 \text{ i } 2,46 \text{ \AA}$) uwodniony żelazian wapniowy C_2FH_8 i goethyt. Schematyczny zapis reakcji jest następujący:



Przy czym w trakcie początkowych dni, w których próbki dojrzewały w powietrzu o dużej wilgotności w 20°C produkty hydratacji są złożone z żelazistego analogu ettringitu, hydratu krzemianu dwuwapniowego, wodorotlenków żelaza i wapnia i wolnego tlenu żelaza.

Po poddaniu próbek obróbce hydrotermalnej w okresie 3 dni powstają hydrogranat $C_3FS_{0,5}H_5$, uwodniony krzemian wapniowy, uwodniony ferryt wapniowy i goethyt w wyniku reakcji C_2SH_2 , $Ca(OH)_2$, powstałym z hydrolizy alitu, wodorotlenek i tlenek żelaza.

Po 28 dniach hydrogranat zawiera więcej krzemu to jest $C_3FS_{0,5}A_5$ przechodzi w C_3FSH_5 , tlenek żelaza tworzy C_2FH_8 , a wodorotlenek żelaza przechodzi w goethyt.

W obecności związku sodu (jako NaCl) następuje aktywacja procesu: zachodzi wyższy stopień związania Fe_2O_3 , w krótszym okresie, co wynika ze spadku intensywności głównego refleksu dla $d = 2,69 \text{ \AA}$, a także ze wzrostu intensywności pików dla $d = 5,45 \text{ \AA}$ fazy uwodnionego żelazianu wapniowego. Ilość związanego Fe_2O_3 po 7 dniach twardnienia w 75 i 150°C wynosi odpowiednio 43% i 75% w porównaniu z 20% i 50% w przypadku mieszaniny bez NaCl. Stwierdzono także, że powstawanie C_3FSH_4 w mieszaninie $C_3S + C_2F \cdot C\bar{S}$ i Fe_2O_3 można wykryć po 28 dniach w 150°C, a przy dodatku chlorku sodowego w analogicznych warunkach już po 7 dniach.

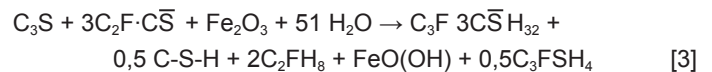
Obserwacje pod mikroskopem elektronowym powierzchni przelaminu próbek pokazały (rysunek 3), że ettringit żelazisty tworzy wydłużone kształty, kryształy hydrogranatu występują jako zaokrąglone ziarna i mają rombododekaedryczny pokrój. Podstawowa matryca jest złożona z kulistych ziarn, co jest związane z równoczesnym wzrostem i rozpuszczaniem kryształów. Jak wiadomo najmniej trwałymi są naroża i krawędzie kryształów, te części kryształu szybko rozpuszczają się i na nich także najłatwiej narastają nowe elementy sieci przestrzennej, powodujące wzrost. Ten proces wpływa na pokrój hydrogranatów, które tworzą przeważnie kuliste ziarna. Na zdjęciu występują także kolumnowe kryształy goethytu.

W zhydratyzowanych mieszaninach siarczanoferrytu wapniowego z alitem występują cienkie płytki uwodnionych krzemianów wapnia, często zakończone w formie folii. Przy dodatku chlorku sodu pokrój kryształów staje się prostokątny, a w 150°C przyjmuje

to the ratio $Fe_2O_3/SiO_2 = 1$. Also the intensity of absorption bands on infrared spectra in the range 600–640 cm^{-1} and 800–900 cm^{-1} became stronger, which also is involved by the increase of SiO_2 content in hydrogarnet (Fig. 2).

The addition of SiO_2 to the mixture of alite with calcium sulfoferrite in order to bind calcium hydroxide has shown that the ratio of C-S-H to C_2SH_2 became greater, but total consumption of SiO_2 did not happen during 28 days, because of the low reactivity of silica added in the form of quartz.

In the second series of investigation hematite Fe_2O_3 was added to the mixture $C_3S + C_2F \cdot C\bar{S}$. X-ray patterns have shown the presence of „ferrite–ettringite” ($d = 9.85, 7.46, 2.46 \text{ \AA}$) in the hydration products, hydrogarnet C_3FSH_4 ($d = 3.02, 2.72, 1.99 \text{ \AA}$), xonotlite ($d = 3.62, 3.07, 1.98$ and characteristic endothermic peak on DTA curve at 820 – 880°C), tobermorite ($d = 11.3, 3.07, 2.98$ and 2.46 \AA), hydrated calcium ferrite C_2FH_8 and goethite. Schematic reaction can be written as follows:



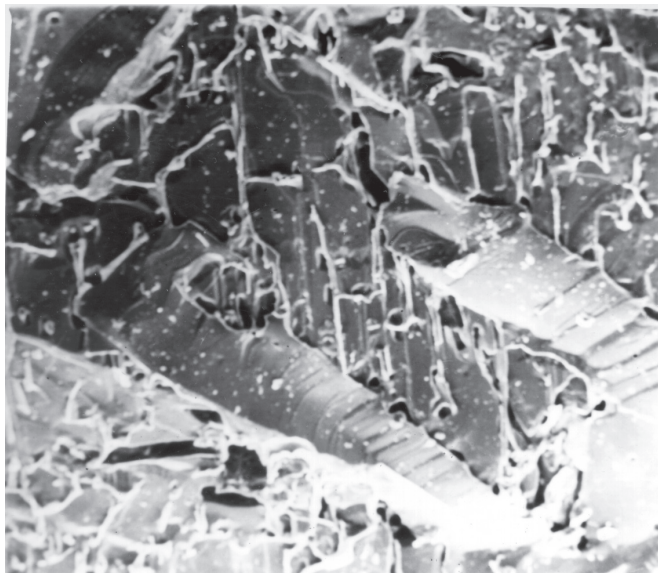
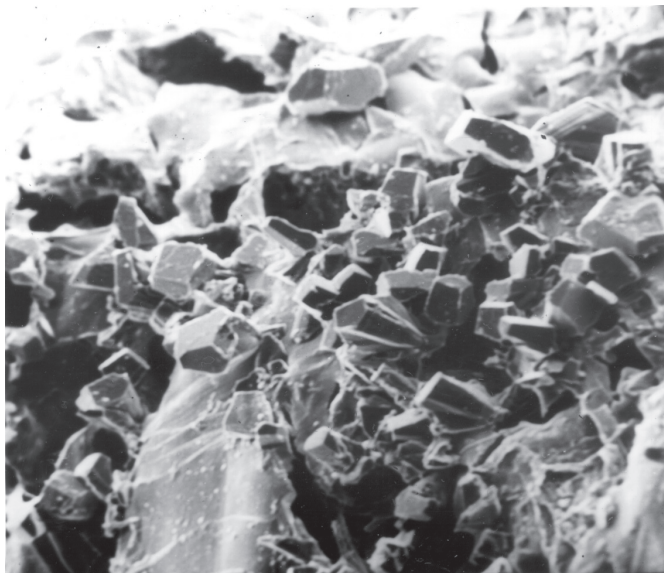
On the beginning of hardening, when the samples were cured in air of great humidity at 20°C, the hydration products contained „ferrite–ettringite”, dicalcium silicate hydrate, hydroxides of ferrum and calcium and free ferrum oxide.

After heat treatment of the samples during 3 days the following phases were formed: hydrogarnet $C_3FS_{0,5}H_5$, hydrated calcium silicate, hydrated calcium ferrite and goethite, all these compounds as a reaction products of C_2SH_2 , $Ca(OH)_2$ e.g. the products of hydrolisis of alite, as well as iron oxide and hydroxide.

After 28 days hydrogarnet contained more silica e.g. $C_3FS_{0,5}H_5$ was transformed to C_3FSH_5 , iron oxide formed C_2FH_8 and iron hydroxide was transformed to goethite.

In the presence of sodium (added as NaCl) the process is accelerated: Fe_2O_3 was bound quicker and in a shorter time which is confirmed by decrease of intensity of main line at $d = 2.69 \text{ \AA}$ and also by the increase of intensity of peak of hydrated calcium ferrite at $d = 5.45 \text{ \AA}$. The quantity of reacted Fe_2O_3 after 7 days of hardening at 75°C and 150°C is equal 43% and 75% respectively in comparison to 20% and 50% in case of the mixture without NaCl. It was also stated, that the presence of C_3FSH_4 can be found in the mixture $C_3S + C_2F \cdot C\bar{S}$ and Fe_2O_3 with sodium chloride addition in the same conditions, already after 7 days.

The examination under electron microscope of the surface of fractured samples has shown (Fig. 3) that the ferrite analogue of ettringite forms elongated crystals, hydrogarnet forms round grains with rombododecahedral habit. The basic matrix is composed of round grains which are caused by simultaneous crystals growth and dissolution. As it is known the coign-crystals and edges have the lowest stability; these parts of crystals are dissolving quickly and on this parts new layers of crystal lattice can start growing. These processes influence the habit of hydrogarnets which form



Rys. 3. Mikrostruktura powierzchni przełamu: a – hydrogranaty wapniowe, b – kryształy C-S-H

Fig. 3. Microstructure of fractured surfaces: a – calcium hydrogarnets, b – C-S-H crystals

formy mozaikowe. Pokrój kryształów siarczanoferytu wapniowego w przypadku dodania do hydratyzującej mieszanki NaCl pozostaje niezmienną, jedynie przyjmują one cieńsze, wydłużone formy. Hydrogranaty tworzą także kuliste i dodekaedryczne kryształy tylko drobniejsze w stosunku do ich wymiarów w stwardniałym zaczynie bez dodatku chlorku sodowego. Stwierdzono wzrost zawartości małych kryształów z równoczesnym zwiększeniem wielkości niektórych z nich w miarę podwyższenia temperatury twardnienia.

Ogólnie, utworzone hydrogranaty w miarę przedłużania się twardnienia tworzą ciągłą mikrostrukturę zrastając się z niektórymi wtrąceniami wydłużonych kryształów uwodnionych siarczanoferytów wapnia.

Wytrzymałość próbek (tablica 1) stwardniałego zaczynu zależy od temperatury, czasu twardnienia składu mieszanki wyjściowej i stosunku wodno-cementowego.

Jak widać z przytoczonych wyników w wysokich temperaturach i ciśnieniach powstaje zaczyn cementowy o dużej wytrzymałości. Nawet wprowadzenie do mieszanki SiO_2 i Fe_2O_3 , aczkolwiek zmniejsza wytrzymałość próbek złożonych z mieszanki siarczanoferytu wapnia i alitu, to jest ona dostatecznie duża.

Duża zwartość próbek jest spowodowana z jednej strony osobliwościami mikrostruktury hydrogranatów (scentrowana przestrzeń regularna z gęstym upakowaniem), z drugiej strony wydłużone kształty żelazistego ettringitu wzmacniają matrycę uwodnionych krzemianów, wiążąc cząstki i wypełniając pory w stwardniałym zaczynie cementowym.

W przedstawionych na V Kongresie Chemii Cementu badaniach Butt, Kolbasow i Timaszow (6) wykazali, że prawdopodobieństwo powstawania zrostów na styku ziaren zwiększa się ze stopniem przesylenia. Potwierdza się to w pełni w naszych doświadczeniach. Dodatek NaCl pociąga za sobą wzrost rozpuszczalności krzemionki i tlenku żelaza i zmniejsza wodorotlenku wapnia, a ostatecznie zapewnia szybkie przesylenie oraz powstawanie

mostly the rounded grains. On the picture the columnar crystals of goethite can be seen.

In hydrated mixtures of calcium sulfoferrite with alite thin plates of hydrated calcium silicates can be found, frequently ended in form of foils. When sodium chloride is added the habit of crystals became rectangular and at 150°C get mosaic forms. Forms of calcium sulfoferrite crystals in case of addition of NaCl to hydrating mixture remain unchanged, they only became thinner and elongated. Hydrogarnets form also round grains and dodecahedral crystals only smaller in comparison of those in hardened paste without sodium chloride addition. The increase of content of small crystals was found and simultaneously some of them were much greater, particularly of higher hardening temperature.

Generally hydrogarnets formed with increasing hardening time give continuous microstructure knitted with some inclusions of lengthened crystals of hydrated calcium sulfoferrite.

The strength of samples (Table 1) of hardened paste is the function of temperature, hardening time and composition of initial mixture, as well as of water-cement ratio.

As it is seen from obtained results at high temperature and pressure cement paste of high strength is formed. Even addition to the mixture SiO_2 and Fe_2O_3 , although diminish strength of sample composed of the mixture of calcium sulfoferrite and alite, but it is still sufficiently great.

Great tightness of sample is caused from one side by properties of hydrogarnets structure (body centered cubic lattice, with dense packing) and from the other side lengthened crystals of ferrite analogue of ettringite strengthen the matrix of hydrated silicates, binding particles and filling pores in hardened cement paste.

In presented on 5th Congress of Cement Chemistry paper Butt, Kolbasov and Timashov (6) have shown that the probability of knits formation between grains at points of contacts is increasing with supersaturation. It is fully confirmed in our experiments. The addition

małych kryształów i dużą wytrzymałość stwardniałego zaczynu.

Podobny wpływ ma zmniejszenie w/c. W tym przypadku odległości pomiędzy cząstkami zmniejszają się i prawdopodobieństwo wystąpienia zrostów na styku ziaren zwiększa się i odpowiednio wzrasta wytrzymałość próbek. Te wyniki potwierdzają rezultaty pracy (19) wykazujące, że prasowane próbki o w/c = 0,16 osiągały wytrzymałość większą od 120 MPa, natomiast przy w/c = 0,5 te same mieszaniny, w tych samych warunkach osiągały wytrzymałość wynoszącą tylko 29 MPa.

Nasze badania hydratacji siarczanoferytów wapnia w podwyższonej temperaturze wykazały, że ekspansja stwardniałego zaczynu w 75°C i 150°C zmniejsza się, jednak pozostaje w zakresie 0,1% to znaczy, że równoważę skurcz próbek (rysunek 4).

Można to wyjaśnić następująco: po pierwsze trwałość ettringitu, w którym glin zastąpiono żelazem, w obecności jonów Na⁺ w fazie ciekłej zwiększa się, po drugie, jony Cl⁻ powstające w wyniku dysocjacji NaCl reagują z ferrytami wapniowymi z utworzeniem chloro-ferrytów wapnia, których igiełkowe kryształy wspólnie z ettringitem, w którym glin zastąpiono żelazem, wypełniają pory w stwardniałym zaczynie cementowym.

Na podstawie uzyskanych wyników badań hydratacji faz siarczanowych można wyciągnąć następujące wnioski:

- powstający w wyniku hydratacji siarczano-ferrytu wapniowego analog ettringitu, w którym jony glinu zastąpione są żelazem, ma większą trwałość w podwyższonej temperaturze, w porównaniu z klasycznym ettringitem,
- w produktach hydratacji mieszaniny alitu z fazami siarczanowymi w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem powstają żelaziste hydrogranaty, których skład zależy od zawartości krzemionki w mieszaninie,
- powstawanie hydrogranatów wapnia odbywa się etapami poprzez krystalizację szeregu roztworów stałych od zawierających mało krzemionki (0,4 mola SiO₂) do bogatych w krzemionkę (1,6 SiO₂).
- zawartość krzemionki w hydrogranatach jest tym większa im wyższa jest temperatura autoklawizacji;
- chlorek sodowy przyspiesza powstawanie hydrogranatów i stabilizuje uwodnione siarczano-ferryty wapniowe,
- hydrogranaty krystalizują w formie ośmiościanów i rombów dodekaedrów tworzących zrosty, przestrzenie między którymi wypełnia tobermoryt, kryształy żelazistego analogu ettringitu, tworząc zwartą, nie wykazującą skurczu, mikrostrukturę stwardniałego zaczynu cementowego, osiągającego dużą wytrzymałość.

Tablica 1 / Table 1

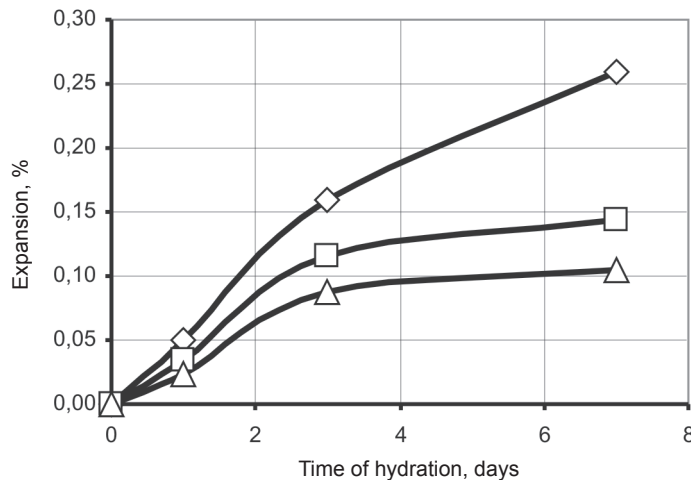
Wytrzymałość stwardniałego zaczynu cementowego
Strength of hardened paste

Skład próbki Sample composition	w/c	Wytrzymałość na ściskanie, MPa w temperaturze °C Compressive strength, in MPa at temperature °C	
		75	150
C ₂ F·C \bar{S}	0,35	35	57
	0,40	28	45
	0,50	22	31
C ₂ F·C \bar{S} + C ₃ S	0,35	66	105
	0,40	59	98
	0,50	48	90
C ₂ F·C \bar{S} + C ₃ S + SiO ₂	0,35	43	75
	0,5	30	68
C ₂ F·C \bar{S} + C ₃ S + SiO ₂ + NaCl	0,35	52	83
C ₂ F·C \bar{S} + C ₃ S + Fe ₂ O ₃	0,35	45	70
	0,50	35	65
C ₂ F·C \bar{S} + C ₃ S + Fe ₂ O ₃ + NaCl	0,35	50	85

of NaCl increase solubility of silica and iron oxide and decrease of calcium hydroxide, and finally assures quick supersaturation and fine crystals formation and high strength of hardened paste.

Similar influence has decrease of w/c. In this case the distance between particles is decreasing and the probability of knits formation between grains at points of contacts is increasing and suitably the strength of sample is increasing. These results confirm the data of experiments (19) which show, that the pressed samples with w/c = 0.16 have strength higher than 120 MPa, however, the same mixture with w/c = 0.5 hardening in the same conditions had strength of only 29 MPa.

Our experiments of calcium sulfoferrite hydration at elevated temperature have shown, that the expansion of hardened paste at 75°C and 150°C is decreasing, however, remains in the range of 0.1%



Rys. 4. Ekspansja stwardniałego zaczynu w różnych temperaturach twardnienia 1 – 20°C, 2 – 75°C, 3 – 150°C

Fig. 4. Expansion of hardened paste at different hardening temperatures: 1 – 20°C, 2 – 75°C, 3 – 150°C

Literatura / References

1. J. M. Butt, Ł. N. Raszkwicz, Twierdzenie wiazuszczych pri powyszennych temperaturach, Gosstroizdat, Moskwa, 1961.
2. T. M. Bierkovicz, Issledowanie swojstw gidroaluminatow kalcja DAN S.S. SR, t. 120, nr 4 (1968).
3. Krawczenko i dr., Produkty gidratacji klinkiernych minerałow w usłowiach swiergłubokich neftianych skważyn Tr. N II Cemienta, wyp. 13, s. 12-15 (1966).
4. G. W. Getter, W. A. Walker, Improve decompositions for cementing wells with extreme temperatures. Petrol Technology, Vol. 13, No 63, p. 216 (1961).
5. A. M. Dmitriew, S. M. Rojak, O twierdzeni nizkoosnownych wiazuszczych w usłowiach wysokich temperatur i dawlenij. Naucznyje soobszczenia N II Cemienta, t. 44, nr 13, s. 8-10 (1962).
6. J. M. Butt, Kołbasow, W. W. Timaszew, Hidrotermalnaja obrabotka betona pri atmosfierom dawleni. V Miezdunarodnyj kongres po chimi cemienta. M. Strojizdat, s. 325-351 (1973).
7. N. H. Karimow, B. N. Ksaksajew, Ł. S. Zaporozec, Tamponažnyje smiesi dla skważyn s anomalnymi dawleniami. M. Nedra, s. 204 (1977).
8. W. M. Krawcow, J. S. Kuzniecowa i dr., Tamponažnyj materiał dla kriepienia wysokotemperaturnych skważyn. Tehnologija burenia neftianych i gazowych skważyn, Ufa, s. 21-25 (1979).
9. A. P. Osokin, J. R. Kriwoborodow, E. N. Potapowa, Modificirowany portlandcemient. Strojizdat, s. 328, Moskwa, 1993.
10. A. P. Osokin, Y. R. Krivoborodov, T. V. Kouznetsova, Expansive cements on the base of high sulphated clinkers. Kurdowski Symposium "Science of cement and concrete", pp. 65-69, Krakow 2001.
11. A. P. Osokin, Y. R. Krivoborodov, S. V. Samchenko, Expansive and nonshrinkage sulphomineral cements. 11th International Congress on the on the Chemistry of Cement (ICCC). Durban, South Africa, 2003, pp. 2083-2088.
12. H. Tejlor, Chimia cemienta, Mir., s. 560, Moskwa 1997.
13. A. A. Goworow, Procesy gidrotermalnowo twierdzenia szłakowych dispersij, Naukowa Dumka, s. 120, Kijew 1975.
14. W. A. Tichonow, E. G. Klimenko, Sintez i isledowanie gidrogranatow sostawa $C_3AS_{0.43}H_{5.14}$, Isledowanie wiazuszczych wieszczestw, s. 2-10, Lwow 1962.
15. I. G. Wereszczaka, E. A. Balickaja, A. S. Sierakow, Tamponažnyje rastwory dla burenia głubokich skważyn w usłowiach wysokich temperatur i dawlenij, Nedra, s. 65, Moskwa 1977.
16. W. W. Michalkow, S. Ł. Litrew, Rasszirajuszcziesia i napriagajuszcziesia cemienty i samonapriazennyje żelezobetonnyje konstrukcji. Strojizdat, s. 312, Moskwa 1974.
17. W. Gutt, Manufacture of Portland cement from phosphatic raw materials. Proceed. 5 th Int. Symp. Chem. Cement, vol. 1, pp. 93-97 (1968).
18. M. Roy, A. J. Majumdar, Study of Cement Hydration at the High Temperature, J. Am. Ceram. Soc., No 39, p. 434 (1956).
19. L. S. Zaporozew, N. H. Karimow, W. S. Danuszewskij, Nowyj korozion-nostojkij tamponažnyj materiał, Sb. Korozia i zaszczita w neftegazowej promyselnosti, wyp. 9, s. 25-27 (1979).

which means that it compensates sample shrinkage (Fig. 4).

It can be explained as follows:

– firstly, the stability of ettringite in which alumina is substituted by iron in the presence of Na^+ ions in liquid phase is increasing,

– secondly, Cl^- ions arising of $NaCl$ dissociation react with calcium ferrite and the chloro-ferrites are formed, similar to chloro-aluminates which needle-like crystals together with ettringite in which alumina was substituted by iron, fill pores in hardened cement paste.

On the basis of experimental results concerning sulphate phases hydration the following conclusions can be drawn:

– formed by hydration of calcium sulfoferrite ferrite analogue of ettringite in which alumina ions were substituted by iron, is more stable at elevated temperature in comparison with classic ettringite,

– in the hydration products of the mixture of alite with sulphate phases at elevated temperature and under pressure the ferrite hydrogarnets are formed which composition depends of the content of silica in the mixture,

– calcium hydrogarnets formation proceed in stages through crystallization of the series of solid solutions with low content of silica (0.4 mole of SiO_2) to high content (1.6 mole of SiO_2). The content of silica in hydrogarnets is higher the higher is temperature of autoclaving,

– sodium chloride accelerates the hydrogarnets formation and is stabilizing the hydrated calcium sulfoferrite,

– the hydrogarnets are cristallizing in form of octahedrons and rhombic dodecahedrons which are knitting, the pores between them fills tobermorite, crystals of ferrite analogue of ettringite, forming together thight, nonshrinkaging microstructure of hardened cement paste, having high strength.