

## Cementy Sorela i pokrewne

### Część 1: Cement Sorela, znany także jako cement oksychlorkowo-magnezowy\*

## Sorel and Related Cements

### Part 1: Sorel Cement, also known as Magnesium Oxychloride Cement (MOC)\*

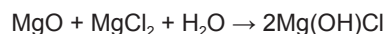
#### 1. Podstawy

Rozwijając swoje wcześniejsze prace, które doprowadziły do odkrycia cementu oksychlorkowo-cynkowego w 1855 (1) Francuz Stanisław Sorel (2) ogłosił w 1867 roku opracowanie cementu oksychlorkowo-magnezowego (OCM). COM nazywano powszechnie cementem Sorela zgodnie z jego odkrywcą (3), przypuszczalnie w związku z jego znacznie większą przydatnością w praktyce niż cement cynkowy. Jednak nazwy cement Sorela i pokrewne cementy Sorela są czasem używane w odniesieniu do różnych oksychlorkowych, oksysiarczanowych, oksyfosforanowych i innych szybko wiążących, szybko twardniejących cementów chemicznych. W tym artykule dla uproszczenia używana jest nazwa cement Sorela w stosunku do cementu oksychlorkowo-magnezowego i oba te terminy stosowane są zamiennie.

Cementu Sorela nie można kupić w gotowej formie. Trzeba kupić jego składniki, a następnie poddać je reakcji w roztworze w celu otrzymania stwardniałego cementu Sorela. Cement ten przygotowuje się *in situ* poddając reakcji MgO z roztworem chlorku magnezu, zwykle w zakresie 20-30%. Tlenek magnezu otrzymuje się w wyniku rozkładu węglanu magnezu, tak aby otrzymać lekko wypalony, reaktywny tlenek:



Otrzymany tlenek magnezu mieli się i miesza ze stężonym roztworem chlorku magnezu zawierającym co najmniej 20%  $\text{MgCl}_2$  w wodzie. Ta mieszanina reaguje z wydzieleniem ciepła tworząc stwardniały produkt zwany oksychlorkiem magnezu, zawierający uwodniony chlorek i wodorotlenek magnezowy, któremu początkowo przypisywano prosty wzór  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ . Powstaje on w wyniku reakcji:



\* Referat wygłoszony na wspólnym posiedzeniu Grupy Towarzystwa Chemicznego Przemysłu Materiałów Konstruktacyjnych i Towarzystwa Betonowego Londynu i Południowo-wschodniego Regionu, 16 lutego 2006

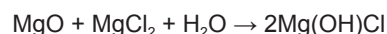
#### 1. Background

Following his earlier work, which led to the discovery of zinc oxychloride cement (ZOC) in 1855 (1), the formation of magnesium oxychloride cement (MOC) was reported in 1867 by the Frenchman Stanilaus Sorel (2). MOC was thereafter commonly referred to as Sorel cement after its discoverer (3), presumably because it proved to be a much more useful cement to utilise in practice than the zinc compound. However, the terms Sorel cement and Sorel-related cement are also sometimes used to refer to various oxychloride, oxysulphate, oxyphosphate and other quick setting, rapid-hardening chemical cements. In this particular paper, Sorel cement refers specifically to the presence of magnesium oxychloride cement for simplicity and these names are utilised interchangeably here.

Sorel cement cannot be purchased as such. One has to purchase its components and then react them together in solution form to produce the hard Sorel cement. This cement is made *in situ* by reacting magnesia  $\text{MgO}$  with a solution (normally within the range 20-30% wt) of magnesium chloride  $\text{MgCl}_2$ . The magnesia is obtained by calcining magnesium carbonate (magnesite,  $\text{MgCO}_3$ ) so as to produce a lightly burnt reactive form of the oxide (magnesia):



The magnesia produced is ground up and then mixed with a fairly strong solution of magnesium chloride  $\text{MgCl}_2$  that contains at least 20% wt of the chloride in water. This mixture reacts with evolution of heat to form a hardened cementitious product called magnesium oxychloride, a magnesium chloride hydroxide hydrate type of material that was once thought to have the simple formulation  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  and obtained by the reaction:



\* Presentation given at a Joint Meeting of the Society of Chemical Industry Construction Materials Group and the Concrete Society London and South East Region, 16th February 2006

Jest możliwe, że tlenek i chlorek magnezowy początkowo reagują w roztworze i powstaje przesycony roztwór, z którego strąca się faza stała. Dojrzałe cementy są złożone z cząstek wodorotlenku magnezu (brucyt), fazy heksagonalnej o zmiennych rozmiarach, z której wyrasta duża ilość drobnych i igiełkowatych kryształów oksychloru łączących razem materiał. Produkt jest twardy o dobrej wytrzymałości, lecz ulega działaniu wody (4).

Cementy Sorela były długo stosowane jako cementy specjalnego rodzaju do wykonywania podłóg, co było ich głównym zastosowaniem i jako materiał wiążący płyty drewniano-wełniane. Powierzchnia tego cementu mogła być zabezpieczona przed wodą poprzez polerowanie woskiem z terpentyną. Cement ten był więc głównie stosowany do podłóg oraz zawierał zwykle odpowiednią ilość wypełniacza i pigment barwiący, a znany był powszechnie jako magnetyt podłogowy. Wykazywał on silne działanie korozyjne na rury żelazne położone w nim lub przechodzące przez niego. Z obojętnym wypełniaczem i barwiącym pigmentem cement Sorela mógł być stosowany do wykonywania sztucznych kamieni, podłóg nie zawierających spoin i sztucznej kości słoniowej, jak w przypadku kul bilardowych (4). Był on także stosowany do łączenia szkła i metalu (5) oraz jako wewnętrzne tynki dekoracyjne i zewnętrzne stiuki wraz z kamiennym kruszywem (6).

Cement Sorela (OCM) jest ujęty w normach brytyjskich (BS 776: Część 2: 1972), które określają właściwości materiałów na podłogi z oksychloru magnezu (7), lecz materiał ten został wycofany ze stosowania kilka lat temu. Jednak została wysunięta propozycja w ostatnich latach opracowania normy europejskiej na ten rodzaj cementu, lecz nie podjęto w tym kierunku dotychczas żadnej działalności.

## 2. Rozwój cementów Sorela

### 2.1. Wczesne doświadczenia

Cement Sorela znalazł zastosowanie w końcu XIX wieku we Francji, Niemczech i innych krajach europejskich jako specjalne spoiwo, szczególnie do posadzek przemysłowych z różnymi kruszywami i wypełniaczami. Wynikały jednak czasem problemy z tym cementem z następujących powodów:

- jakość surowców magnezytowych, które powinny być poddane lekkiej kalcynacji, a nie martwo palone,
- jakość stosowanego chlorku magnezowego,
- optymalne stężenie roztworu chlorku magnezu,
- słabe poznanie przebiegu reakcji wiążących,
- mała lecz znacząca rozpuszczalność w wodzie utworzonych hydratów, w przypadku gdy wypełniacz niedostatecznie zabezpiecza przed penetracją wody,
- brak wystarczającej odporności na wpływ atmosfery,
- czasami brak stałości wymiarów,
- okresowe wydalenie roztworów korozyjnych, szczególnie w odniesieniu do żelaznego i stalowego zbrojenia, co czasami

It is likely that the magnesium oxide and chloride first react in solution and a supersaturated solution of the oxychloride is formed from which the solid separates out. The aged cement appears to be composed of particles of magnesium hydroxide (brucite), a hexagonal type phase, of varying size, from which radiate large numbers of fine needle crystals of the oxychloride binding the material together. The product is hard and strong, but is attacked by water (4).

Sorel cement has long been used as a special type of cement for flooring material, which has been its main use, and as a binder for wood-wool slabs. The surface of this cement can be protected against water by polishing with wax in turpentine. Indeed, the cement is used mainly as a flooring material, when it usually contains a suitable filler and a pigment to colour it, and is commonly known as magnesite flooring. It has a strong corrosive effect upon iron pipes laid in or passing through it. With neutral fillers and coloured pigments, Sorel cement can be employed for making artificial stones, jointless floors and artificial ivory as in billiard balls (4). Also, it has been employed for cementing glass and metal (5), and in decorative interior plasters and exterior stuccos with embedded stone aggregate (6).

Sorel (MOC) cement was specified in a British standard (BS 776: Part 2: 1972), which defined the properties of the materials for magnesium oxychloride flooring (7), but this was withdrawn from use some years ago. However, a proposal has been suggested in recent years to develop a European standard for this type of cement, but no real activity in this area has yet been started.

## 2. Developments with Sorel Cement

### 2.1. Some Early Experiences

Sorel cement found ready application in the late 19<sup>th</sup> century in France, Germany and other European countries as a speciality cement, particularly in industrial flooring with a variety of aggregates and/or fillers. However, problems have sometimes arisen with this cement for the following reasons:

- The quality of the magnesite raw material, which needs to be relatively lightly calcined, but not dead burnt.
- The quality of the magnesium chloride utilised.
- The optimum concentration for the magnesium chloride solution.
- Understanding how the binding reactions take place.
- The slight, but significant water solubility of the hydrates formed, where the filler materials did not satisfactorily hinder water penetration.
- Seeking to elucidate what binding hydrates have been produced during hydration.
- Lack of consistent resistance to weathering.
- Sometimes lacking in dimensional stability.
- Periodic release of corrosive solutions, particularly with iron or

może być groźne. Mechanizm ten nie został do dzisiaj dostatecznie wyjaśniony.

## 2.2. Okres 1900–1980

Wczesne prace w XX wieku wykazały, że hydratacja cementu Sorela łączy się z utworzeniem żelu (wiązanie), po którym następuje powstawanie stałej matrycy o niepewnym ogólnym składzie chemicznym (twardnienie). Robinson i Waggaman (8) ustalili w badaniach obejmujących analizy chemiczne nasyconych roztworów i wilgotnej pozostałości, że maksymalna rozpuszczalność MgO w roztworach  $MgCl_2$  wynosi 0,0030% mas.  $Mg(OH)_2$  w roztworze wodnym  $MgCl_2$  o stężeniu 34,22% mas.

Znaleziono fazę  $2MgO \cdot HCl \cdot 5H_2O$  (później określoną jako  $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ ) tworzącą igietkowate kryształy i  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  przy różnych warunkach równowagowych. Podobne wyniki podali później Bury i Davies (9), którzy w swoich badaniach cementu Sorela stwierdzili obecność  $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$  (faza 3:1:11),  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  i  $Mg(OH)_2$ . Według ich opinii „rozpuszczalność MgO w roztworach  $MgCl_2$  była tak mała, że praktycznie niemierzalna”.

Powstałe fazy krystaliczne zostały później dokładniej oznaczone (10-15) głównie przez Waltera-Lévy i de Wolffa jako  $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  (faza 5:1:8) i  $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  (faza 3:1:8), a także w wyniku reakcji z atmosferycznym  $CO_2$  utworzona oksychlorowęglańska faza  $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$ . Ta ostatnia jest znacznie mniej rozpuszczalna w wodzie niż poprzednio omówione hydraty spełnia więc ochronną rolę dla oksychlorowęglańskiego cementu magnezowego (16, 17). Tych dwóch autorów ustaliło także strukturę krystaliczną oksychlorków i ich analogu oksybrokowego o wzorze  $Mg_2(OH)_3(Cl,Br) \cdot 4H_2O$  (14).

Faza 3:1:8 scharakteryzowana przez Waltera-Lévy i de Wolffa jest podobna do związku 3:1:11 odkrytego przez Bury'ego i Daviesa, który zawiera słabo związaną wodę i ma podobną strukturę do fazy 3:1:8.

Obie te fazy są quasi-zeolitowymi zamiennikami, w których dodatkowa woda związana fazy 3:1:11 może ją łatwo opuścić lub zostać przyłączona do struktury. Tak więc obie te formy nie są różnymi fazami w ogólnym zbiorze różnych hydratów utworzonych w trakcie hydratacji.

Demediuk *et al.* (18-20) przeprowadzili szczegółowe badania cementu Sorela w roku 1950 i ustalili zakresy temperatur, powyżej której różne fazy (w przypadku małej zawartości MgO) są trwałe. Faza 3:1:8 (znana jako forma 3) wymaga wyższej koncentracji  $MgCl_2$  w roztworze niż 5:1:8 (forma 5), obie formy mogą ulegać powolnej karbonatyzacji dając zasadowy węglan magnezu opisany wcześniej o mniejszej rozpuszczalności, a stąd o większej trwałości niż hydraty oksychlorkowe. Powyżej 100°C powstają różne hydraty w przeprowadzonych przez tych autorów eksperymentach, a mianowicie 2:1:4 (forma 2)  $2Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 4H_2O$  i 9:1:5 (forma 9)  $9Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 5H_2O$ . Jest interesujące, że ci autorzy (18) także rozpatrywali analogi wapniowe oksychlorkowe cementy, które wytwarzano podobnie jako reakcję sproszkowanego CaO

steel reinforcement that can be severe at times. The mechanism for this has to date not been readily understood.

## 2.2. Period 1900–1980s

Earlier work in the 20<sup>th</sup> century had indicated that hydration to produce Sorel cement initially gave gel formation (setting) followed by production of a solid matrix of uncertain overall chemical composition (hardening). Robinson and Waggaman (8) found the maximum solubility of MgO in  $MgCl_2$  solutions to be 0.0030%wt  $Mg(OH)_2$  in 34.22%wt  $MgCl_2$  aqueous solution in their studies which involved chemical analysis of saturated solutions and wet residues. Phases found were identified as  $2MgO \cdot HCl \cdot 5H_2O$  (later regarded as  $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$ ) in the form of acicular crystals and  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  under different equilibrium conditions. Comparable data was later reported by Bury and Davies (9), who identified the presence of  $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11H_2O$  (3:1:11 phase),  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  and  $Mg(OH)_2$  in their investigations of Sorel cement. In their view *'the solubility of MgO in  $MgCl_2$  solutions was so small as to be impractical to measure'*.

The main crystalline phases produced were later more clearly identified, mainly by Walter-Lévy and deWolff, (10-15) as  $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  (5:1:8 phase) and  $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$  (3:1:8 phase), which also included an oxychlorocarbonate phase  $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 2MgCO_3 \cdot 6H_2O$  formed by the reaction with atmospheric carbon dioxide, which was much less soluble in water than the aforementioned hydrate phases, and thus imparted further protection to the magnesium oxychloride cement (16, 17). These two authors also determined the crystal structure of one of the oxychlorides and its oxybromide analogue as being of the form  $Mg_2(OH)_3(Cl,Br) \cdot 4H_2O$  (14).

The 3:1:8 phase characterised by Walter-Lévy and deWolff is actually a similar chemical entity to the 3:1:11 phase of Bury and Davies, with the 3:1:11 phase containing additional loosely-bonded water compared with the 3:1:8 phase within a very similar basic structure. These two forms are like quasi-zeolitic variants where the extra water of the 3:1:11 phase can more easily leave or re-enter the structure. Hence these two forms are not really different chemical entities from each other in the broad context of the different distinctive hydrates produced upon hydration.

Demediuk *et al.* (18-20) made a detailed study of Sorel cement in the 1950s and defined the temperature ranges over which the various phases (at low MgO contents) were stable. The 3:1:8 form (also known as the 3-form) required higher  $MgCl_2$  concentrations in the solutions than the 5:1:8 form (5-form). Both forms could carbonate slowly to give the basic magnesium carbonate described above of lower solubility and thus of greater durability than the oxychloride hydrates. Above 100°C different hydrates were produced in their experiments, namely 2:1:4 (2-form)  $2Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 4H_2O$  and 9:1:5 (9-form)  $9Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 5H_2O$ . Interestingly, these authors (18) also considered the analogous calcium oxychloride cements, which were similarly made by reaction of powdered CaO with aqueous solutions of  $CaCl_2$ . The calcium oxychloride cements

z roztworem wodnym  $\text{CaCl}_2$ . Uzyskane oksychlorkowe wapniowe cementy okazały się podobne do cementów OCM, jednak znalazły tylko nieliczne zastosowania architektoniczne, lub podobne. W związku z tym, nie było zainteresowania w badaniu ich właściwości wiążących lub struktury (6).

Reakcje i warunki równowagi cementów OCM były badane gruntownie przez Sorela i współpracowników (21, 22) w wyniku szerokiego chemicznego eksperymentów, które zostały przeprowadzone na Uniwersytecie Missouri-Rolla w Stanach Zjednoczonych. Te doświadczenia rozszerzyły nasze wiadomości o podstawowych właściwościach cementu Sorela i są krótko podsumowane niżej.

Określono za pomocą rentgenografii równowagę fazową w układzie  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  i reakcje, w wyniku których powstają równowagowe fazy; faza – 5, faza – 3 w temperaturze  $25^\circ$ .

Gdy reaktywne  $\text{MgO}$  zostaje rozpuszczone w roztworze  $\text{MgCl}_2$  tiksotropowa zawiesina ulega przemianom w żel, który następnie krystalizuje tworząc trójskładnikowe fazy oksychlorków. Niewystarczająco aktywne  $\text{MgO}$  rozpuszcza się wolniej i w układzie otwartym ogólny skład może ulec przesunięciu w wyniku odparowania wody. Wywołuje to krystalizację nierównowagowego zespołu faz z pozostałym roztworem  $\text{MgCl}_2$  i nie przereagowanym  $\text{MgO}$ . Początkowa odporność na wpływy atmosferyczne zależy od utworzenia hydratu węglanu magnezu  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  powstałego w wyniku reakcji z atmosferycznym  $\text{CO}_2$ . Powierzchniowa warstwa węglanu ochrania materiał przed szybkim zniszczeniem. Trwałość cementu w dłuższym okresie zależy od bardzo wolnego wymywania chlorku i przemiany cementu w uwodniony magnezyt  $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , inny hydrat węglanu magnezu (21).

Układ  $\text{MgO - MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  był badany także w  $23^\circ\text{C}$  przez pomiar rozpuszczalności  $\text{MgO}$  w wolnym roztworze  $\text{HCl}$ . Badano także układ  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  mierząc rozpuszczalność  $\text{MgO}$  w kwasie solnym w temperaturze  $23^\circ\text{C}$ . Wyniki były porównywane z analizami czystych cementów MO przechowywanych w zamkniętych pojemnikach w celu skonstruowania diagramów równowag fazowych. Oznaczono ciężary właściwe oraz kwasowość nasyconych roztworów  $\text{MgO}$  i zawartość pary wodnej w atmosferze gazowej nad szczelnie zamkniętymi próbkami oraz przeprowadzono badania rentgenowskie. To pozwoliło na wyznaczenie składu równowagowego w przypadku dwóch faz krystalicznych. Względne szybkości reakcji wykazywały, że faza – 5 krystalizuje szybciej niż faza – 3, podczas gdy cementy o składzie bliskim do fazy 3 reagują szybko z atmosferycznym  $\text{CO}_2$  z utworzeniem fazy chlorowęglanu magnezowego. Jednak ze względu na ograniczoną rozpuszczalność tak  $\text{MgCl}_2$  jak i  $\text{HCl}$  w wodzie w temperaturze pokojowej, niemożliwe było ustalenie równowagi całego układu i nie można było wyznaczyć prawdopodobnej obecności kwaśnych soli przy wykorzystaniu stosowanych metod (22).

Przeprowadzono także badania mikrostrukturalne stwardniałego cementu Sorela. Na podstawie obserwacji pod elektronowym mikroskopem skaningowym Tooper i Cartz (23) opisali główny hydrat  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , który występował w masie iglastych kryształów. Dalsze obserwacje za pomocą transmisyjnego mikro-

produced were found to be similar to the MOCs, but for whatever reason found few or no architectural or similar applications. As a result there has subsequently been hardly any interest shown in seeking to understand either their setting characteristics or their structure (6).

Reactions and equilibrium conditions with MOCs were studied in depth by Sorrell and co-workers (21-22) during extensive chemical investigations that were carried out at the University of Missouri-Rolla in the United States. These experiments served to extend our knowledge of the basic nature of Sorel cements still further and are briefly summarised below.

Phase equilibria in the system  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  were determined and the reactions by which the equilibrium phases 5-phase and 3-phase develop were studied at  $25^\circ\text{C}$  by X-ray diffraction. As reactive  $\text{MgO}$  is dissolved by  $\text{MgCl}_2$  solutions, a thixotropic suspension is converted into a gel, which then crystallises to form the ternary oxychloride phases. Insufficiently active  $\text{MgO}$  dissolves more slowly, so that in an open system bulk composition can shift by evaporation of water. This results in crystallisation of a non-equilibrium phase assemblage with residual  $\text{MgCl}_2$  solution and unreacted  $\text{MgO}$ . Initial weatherproofing depends upon formation of the magnesium carbonate hydrate  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  formed by reaction with atmospheric  $\text{CO}_2$ . A surface coating of the carbonate tends to protect the material from rapid attack. The long-range stability of the cement depends upon very slow leaching of the chloride and conversion of the cement to hydromagnesite  $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , another magnesium carbonate hydrate (21).

The system  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  was also studied at  $23^\circ\text{C}$  by measuring solubilities of  $\text{MgO}$  in aqueous  $\text{HCl}$  solutions. The results were combined with analyses of neat MOCs cured in sealed containers to construct the equilibrium phase diagram. Specific gravities and acidities of solutions saturated with  $\text{MgO}$  and relative humidities of vapour phases over sealed samples were measured and X-ray diffraction data obtained. This allowed the defining of the compositions in equilibrium with the two crystalline phases. Relative reaction rate data indicated that the 5-phase crystallises more rapidly than the 3-phase, whilst cements that are close to the 3-phase in composition react rapidly with atmospheric  $\text{CO}_2$  to form a magnesium chlorocarbonate phase. However, because of the limited solubility of both  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{HCl}$  in water at room temperature, equilibria of the entire system cannot be defined, and the possible existence of acid salts cannot be determined by the methods used (22).

Microstructural studies had also been undertaken upon the hardened Sorel cement. From a scanning electron microscopic examination the main hydrate was described by Tooper and Cartz (23) as being a mass of needle-like crystals of  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Further experimentation by transmission electron microscopy had shown that magnesium oxychloride produced is made up of puckered planes of  $\text{MgO}$  octahedra parallel to the needles (b axis), which are separated by planes of chloride and water. The

skopu elektronowego wykazały, że powstały oksychlorek magnezu jest zbudowany z wykrzywionych płaszczyzn oktaedrow MgO równoległych do osi b igieł, które są przedzielone płaszczyznami chlorku i wody. Igły są zwiniętymi rurkami krystalicznych wiskersów z pewnym podobieństwem do granitu. Płaszczyzny są słabo związane i ułożone bez pełnej periodyczności (23).

Prace Matkovic i Younga (24, 25) wskazywały na prawdopodobieństwo szybkiego wzrostu kryształów oksychlorku magnezu w przestrzeni pomiędzy ziarnami MgO z wynikającym stąd mechanicznym zazębieniem powodującym wzrost sztywności i tężenie. Jak tylko ten swobodny wzrost zostanie przerwany brakiem przestrzeni, kryształy tworzą gęstszą strukturę, która powoduje rozwój wytrzymałości. Nie uważa się, że tworzenie igielkowych kryształów jest koniecznym warunkiem dla uzyskania wytrzymałego, stwardniałego cementu. Stwierdzono, że dobrze wykształcone igły powstają tylko w obszarach o dużej porowatości co nie będzie miało znaczącego wpływu na wytrzymałość. Rzeczywiście wzrost wytrzymałości zależy od powstawania produktów reakcji o właściwościach dobrego wypełniania przestrzeni, tak aby powstała mikrostruktura o minimalnej porowatości. Jest prawdopodobne, że ukierunkowany wzrost igieł i whiskersów może uczestniczyć w tym procesie.

Aktywność MgO wpływa na szybkość reakcji i powstających produktów  $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$  (głównie) i  $Mg(OH)_2$ , określających rozwój wytrzymałości cementów Sorela. Ta aktywność zależy od temperatury kalcynacji. Tak więc warunki dekarbonizacji wpływają w sposób zróżnicowany na aktywność MgO, w zależności od tego czy surowcem jest zasadowy węglan magnezu lub eksploatowane w celach handlowych skały magnezytowe. Jest wskazane aby przygotować próbki mieszanek cementu Sorela o określonym składzie ( $MgO : MgCl_2 : H_2O$ ) dla każdej partii pochodzącej z różnych surowców i zbadać je z punktu widzenia szybkości reakcji i jej produktów (26). Smirnov et al. (27-29) badali także fizykochemiczne właściwości stwardniałego cementu Sorela i podkreślali znaczenie szybkości twardnienia rozproszonych układów.

Ramachandran i współpracownicy (30-32) przeprowadzili zasługujące na uwagę badania, w których porównywali wytrzymałość (jako mikrotwardość) z porowatością dla pięciu różnych cementów. Wyniki pokazały, że cement Sorela tworzy najsilniejszą strukturę, klasyczny cement portlandzki znalazł się na drugim miejscu, a oxysiarczanowy cement magnezowy miał najniższą wytrzymałość spośród trzech rodzajów cementów. Inaczej niż w przypadku cementu portlandzkiego w cemencie Sorela, a także w układach z gipsem, wiązania między cząstkami utworzone podczas hydratacji nie mogą być odtworzone poprzez zagęszczanie.

Impregnacja siarką daje kompozyt, w którym cement Sorela ma stosunkowo małą odporność na wodę, podczas gdy siarka jest słabo zwilżalna i nierozpuszczalna w wodzie. Po 88 dniach zanurzenia w wodzie mikrotwardość nieimpregnowanego cementu Sorela była bardzo mała (10-20 MPa) podczas gdy impregnacja siarką daje znacznie większą mikrotwardość (400-500 MPa) w porównywalnych warunkach. Odwrotnie impregnacja siarką

needles are scroll-tubular whisker crystals with some similarities to those of graphite carbon. The planes are weakly bonded and stack without complete periodicity (23).

Work by Matkovic and Young (24, 25) suggested that the magnesium oxychloride crystals grew rapidly into the available space between the MgO grains, with the resulting mechanical interlocking being responsible for the onset of rigidity and stiffening. Once this free growth had been inhibited through lack of space, the crystals grew into a denser structure that was responsible for strength development. The formation of needle-like crystals is not considered to be a necessary requirement for having a strong hardened cement. Well-developed needles were only found to arise in high porosity regions that would not contribute significantly to strength. Indeed, strength development depends upon the formation of reaction products with good space-filling properties so that a dense microstructure of minimum porosity can arise. It may be that the directional growth characteristics of needles and whiskers could assist in this process.

The activity of the MgO influences the speed of reaction and the reaction products  $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$  (primarily) and  $Mg(OH)_2$ , thus determining the development of strength in Sorel cements. This activity depends upon the temperature of calcination. Thus, the calcination conditions affect the activity of MgO differently, depending upon whether the raw material is basic magnesium carbonate or commercially exploited magnesite rocks. It is advisable to prepare samples of neat Sorel cement mixes of a specified composition ( $MgO:MgCl_2:H_2O$ ) for every MgO consignment coming from different raw material sources and to test them for the speed of reaction and the reaction products (26). Smirnov *et al.* had also studied the physico-chemical features of the hardening of Sorel cement and had emphasised the importance of the kinetics of formation for the dispersed hardening structures (27-29).

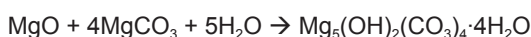
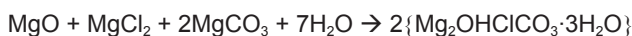
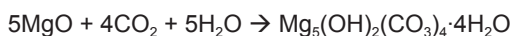
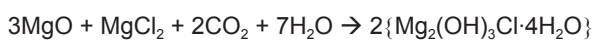
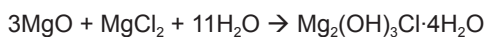
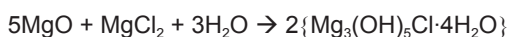
Ramachandran and co-workers (30-32) made some noteworthy studies on comparing the strengths (in terms of microhardness) of various cements by plotting microhardness versus porosity for five types of cements. Results showed that Sorel cement provided the strongest structure, with normal Portland cement ranking second and magnesium oxysulphate cement having the lowest of these three cement types. Unlike in Portland cement, in Sorel cement and also in gypsum systems the interparticle bonds formed during hydration could not be remade by compaction.

Impregnation with sulphur gives a composite material in which the Sorel cement has relatively poor water resistance *per se*, whilst the sulphur is difficult to wet and is insoluble in water. However, after 88 days immersion in water, the microhardness of unimpregnated Sorel cement was very low (10-20 MPa), whereas impregnation with sulphur gave a much higher microhardness (400-500 MPa) under comparable conditions. Conversely, sulphur impregnation of Portland cement gave poor water resistance. The superior water resistance of the sulphur-impregnated Sorel cement following the 88 days immersion period in water was attributed, at least in part, to its to the difference in pore size and distribution between the

cementu portlandzkiego daje małą odporność na wodę. Większą odporność na wodę impregnowanego siarką cementu Sorela po 88 dniach zanurzenia w wodzie została przypisana, co najmniej częściowo, różnicy w wymiarach i rozmieszczeniu porów w cementach portlandzkim i Sorela. Ten ostatni ma mniejszą powierzchnię wystawioną na działanie wody, niż ten pierwszy (33).

### 2.3. Okres 1980–2000

Cement Sorela można najlepiej scharakteryzować podając wzory strukturalne głównych tworzących się faz, a mianowicie  $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$  (faza 5),  $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$  (faza 3), które obie tworzą kryształy igiełkowe; dwie fazy węglanowe  $Mg_2OHClCO_3 \cdot H_2O$  (oksywęglan, faza A) i  $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$  (oksywęglan, faza B) (34, 35):



Te reakcje zachodzą podczas procesu twardnienia cementu Sorela. Nie następują one stopniowo lecz zwykle nakładają się, co oznacza w praktyce, że przebiegają one równocześnie. Faza 5 krystalizuje szybciej niż faza 3, a ponadto cement o składzie bliskim fazie 3 reaguje szybciej z atmosferycznym  $CO_2$  tworząc hydrat hydroksychlorowęglan (oksykarbonat, faza A), co wpływa na trwałość w długim okresie ze względu na jego mniejszą rozpuszczalność. Utworzyła się gęsta masa produktów hydratacji, złożona głównie z fazy 5 z niewielkim udziałem fazy 3 i faz węglanowych wraz z heksagonalną formą  $Mg(OH)_2$  oraz resztowym  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (biszowit) i przenikają się wzajemnie. Biszowit występuje czasem i ma jednoskośną formę. Gęste upakowanie o względnie małej porowatości jest przede wszystkim odpowiedzialne za otrzymaną dużą wytrzymałość. Stwardniałe cementy osiągają najlepszą wytrzymałość gdy faza 5 jest głównym produktem końcowym (36).

Czas wiązania zaczynu z cementu Sorela został skorelowany z fazami krystalicznymi, oznaczonymi rentgenograficznie. Wydaje się, że występują cztery etapy:

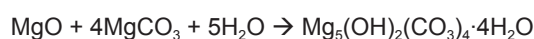
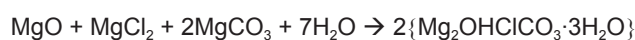
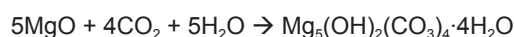
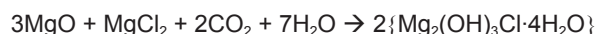
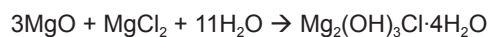
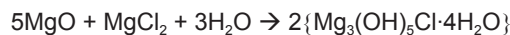
- rozpuszczanie  $MgO$  w roztworze  $MgCl_2$ ,
- zarodkowanie hydratów,
- szybkie strącanie hydratów,
- wolne przejście do stanu równowagi.

Stwierdzono, że cztery hydraty występują w  $25^\circ C$  (36), a mianowicie  $Mg(OH)_2$  (brucyt), faza 5, faza 3 i  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (biszowit). Badania szybkości hydratacji, które pozwalają na zrozumienie etapów reakcji i ustalenie diagramu równowag fazowych, wykazują, że rozpuszczalność głównych hydratów cementu Sorela jest

Portland and Sorel cements. The latter had a smaller surface area exposed to water than the former (33).

### 2.3. Period 1980s–2000s

The hydration of Sorel cement is best tabulated in terms of the structural formulas of the principal phases produced, namely  $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$  (5-phase),  $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$  (3-phase), which are both acicular, and the two carbonate phases  $Mg_2OHCICO_3 \cdot H_2O$  (oxycarbonate phase-A) and  $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$  (oxycarbonate phase-B) (34,35):



These reactions take place during the hardening process for forming Sorel cement. They do not arise sequentially but are commonly overlapping, which means in practice that at times they are all occurring simultaneously. On balance the 5-phase crystallises more rapidly than the 3-phase and that cement compositions close to the 3-phase react more rapidly with atmospheric  $CO_2$  to form the hydroxylchlorocarbonate hydrate (oxycarbonate phase-A), which assists long term durability because of its much lower solubility. Dense masses of hydration products form, which are predominantly 5-phase with some 3-phase and carbonate phases, together with some hexagonal type  $Mg(OH)_2$  and residual  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (bischofite) have formed and tend to 'merge' into each other. Solid bischofite is sometimes observed and has a monoclinic structure. The dense formation with relatively low porosity is primarily responsible for the high strength obtained. The hardened cements reach their best strengths when the 5-phase is the main final product (36).

Setting time of the Sorel cement paste has been correlated with the crystalline phases detected by X-ray diffraction. Four steps appear to be present:

- Dissolution of  $MgO$  in  $MgCl_2$  solution
- Nucleation of hydrate
- Rapid precipitation of hydrate
- Slow evolution to the equilibrium state.

Four hydrates were found to exist at  $25^\circ C$  (36), namely  $Mg(OH)_2$  (brucite), 5-phase, 3-phase and  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (bischofite).

Studies of hydration kinetics, which involved the understanding of the reaction steps and establishing the equilibrium phase diagram, indicated that the solubilities of the main cement hydrates in Sorel cement were too high for durable outdoor application (37). This was especially so for a proposed new type of composite material made

za duża aby mógł on być trwały w zastosowaniach narażonych na oddziaływanie atmosferyczne (37). Dotyczyło to szczególnie nowego typu kompozytu wytwarzanego z maty z włókien zwykłego szkła impregnowanej zaczynem z cementu Sorela (38), który wykazywał małą odporność na wpływy atmosferyczne (37). Także zasadność patentów podających jego odporność na wodę podczas gdy rozpuszczalność fazy 5 wynosi ca. 200 g/l była zakwestionowana. W wyniku tego badania stwierdzono, że zastosowanie cementu Sorela powinno obejmować wnętrza budynków, a nie ich partie zewnętrzne (37).

Podatność na rozpad OCM zastosowanego do odnowienia bloków Pentelickich marmurów w starożytnych pomnikach na Akropolu w Atenach została potwierdzona. Rozpad zapraw zależał przede wszystkim od wpływów środowiska. Obserwacje rozpadu i procesów odpowiedzialnych za jego zajście podsumowano następująco (39):

- Rozszerzalność zapraw prowadzi do rozpadu marmuru i jest wynikiem karbonatyzacji faz oksychlorkowych. Karbonatyzacja wywołuje znaczne zmiany objętości. Pomimo, że warstwa fazy hydroksychlorowęgla (oksywęglan faza A) powoduje zwolnienie procesu ługowania, przemiana ta wywołuje wystarczające naprężenia do spowodowania pęknięć matrycy jak i przyległego marmuru nawet jeżeli konstrukcja była umieszczona wewnątrz.
- Rozpad zapraw zachodzi, kiedy były one wystawione na zwilżanie i powstawanie wycieków na marmurze spowodowanych wydalaniem chlorku magnezu.
- W zaprawach poddanych działaniu opadów deszczu wykwitły spowodowane siarczanami pochodzącymi z składników zaprawy (a częściowo z gazów zawierających siarkę) powodują powstawanie uwodnionych soli siarczanowych magnezu, a także wapnia zawierających różną ilość cząsteczek wody, takich jak gips, epsomit, heksahydryt i starkcit. Te wtórne sole także oddziaływały szkodliwie na starożytne pomniki.
- Hydratacja, krystalizacja i rehydratacja podczas okresowych zmian mikroklimatu wywołują zmiany objętości i wydalanie korozyjnych roztworów, które prowadzą do powstawania pęknięć i wycieków.

Zhang i Deng (40, 41) przeprowadzili szeroko zakrojone badania odporności na wodę OCM i mechanizmu powstawania uwodnionych faz (42). Analiza odporności na wodę cementu Sorela doprowadziła do pomysłu, że prosta, ale skuteczna metoda poprawy odporności na wodę będzie polegała na wprowadzeniu dodatków do zaczynu cementowego. Problem polegał na tym, że ilość rozpuszczalnych jonów fosforanowych w roztworze mogących skutecznie poprawić odporność na wodę jest bardzo mała (poniżej 1% mas. zaczynu OCM). Nawet jeżeli powstawanie nierozpuszczalnych fosforanów, które następnie zajdzie w zaczynach COM, to ich ilość jest bardzo mała, co nie zapewnia utworzenia nierozpuszczalnej warstwy fosforanów, zabezpieczającej wszystkie ziarna fazy 5 w cemencie.

up from a mat of ordinary E-glass fibres impregnated with a fluid base of Sorel cement (38), which demonstrated poor resistance to outdoor weathering (37). Also, the validity of patents on its water resistance when the solubility of the 5-phase was ca. 200 grams/litre, was questioned. As a result of this study it was considered that applications for Sorel cement should concentrate upon the interiors of buildings and not upon their exteriors (37).

The susceptibility to decay of MOC used for the restoration of blocks of Pentelic marble of the ancient Acropolis monuments in Athens was evaluated. The decay of the mortars was found mainly to depend upon environmental influences. The observations of the decay and the processes responsible for this have been summarised thus (39):

- Expansion of mortars led to a break-up of the marble as a result of carbonation of the oxychloride phases. The carbonation induces an excessive volume change. Although the layer of the hydroxylchlorocarbonate phase (oxycarbonate phase-A) serves to slow the leaching process, this transformation induced sufficient stress to provoke cracking both to the mortar and to the adjacent marble even when the structures have been maintained indoors.
- Disintegration of mortars arose when the latter were exposed to washing and staining of the marble due to release of the magnesium chloride.
- In mortars sheltered from the action of rainfall, efflorescence due to the sulphation of the mortar constituents (from sulphurous gases in part) gave rise to hydrated sulphate salts of both magnesium and calcium with different numbers of water molecules, such as gypsum, epsomite, hexahydrite and starkeyite. These secondary salts had also affected the ancient monuments.
- Hydration, crystallisation and rehydration during periodic microclimate shifts imply volume changes and the release of corrosive solutions that lead to both formation of cracks and to staining.

Zhang and Deng (40, 41) performed some extensive examinations of the water resistance of MOC and of the formation mechanisms of the hydrate phases present (42).

Reviewing the water resistance of the Sorel cement, led to the idea that a simple but efficient method for improving the water resistance would be incorporation of additives into the cement mix. A snag had been that the quantities of some soluble phosphate ions in solution, which can themselves successfully improve the water resistance, are very small (below 1% mass of MOC paste). Even if formation of insoluble phosphates then occurs in MOC pastes, the quantities produced are also very small, which are not encouraging for the production of an insoluble phosphate layer for protecting all the 5-phase grains within the cement.

However, addition of orthophosphoric acid  $H_3PO_4$  or more soluble phosphates can greatly improve the water resistance of the cement through increased stability. Such increased stability arises

Jednak dodatek kwasu ortofosforowego  $H_3PO_4$  lub lepiej rozpuszczalnych fosforanów może znacznie poprawić odporność cementu na wodę poprzez zwiększenie trwałości. Taka zwiększona trwałość jest związana nie tylko ze stężeniem jonów  $OH^-$  lecz także ze stężeniem jonów  $Mg^{2+}$ . Jest to wynikiem dodatku fosforanu, który może wpływać na powstawanie wielocząsteczkowych kompleksów zmniejszając stężenie jonów  $Mg^{2+}$  w roztworze wymagane dla utworzenia i trwałego występowania głównych faz OCM. Wynikiem tego była możliwość wprowadzenia odpowiedniej miary dla oceny zwiększonej trwałości OCM w formie współczynnika zachowania wytrzymałości (41, 43).

Wspomniana praca miała ogromny wpływ na powtórny ocenę mechanizmu powstawania COM (42). Były trzy główne punkty w ogólnej złożonej sytuacji:

- Hydraty  $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$  (faza 5) i  $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 5H_2O$  (faza 3) utworzone w zaczynie COM (układ  $MgO \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$ ) są solami zasadowymi. Nie wydaje się aby fazy te krystalizowały bezpośrednio z przesyconego roztworu zawierającego jony  $Mg^{2+}$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$  itd. lecz powstają z przemiany fazy bezpostaciowej (hydrożel zawierający kompleksy policzasteczkowe  $[Mg_x(OH)_y(H_2O)_z]^{2x-y}$  o niepewnym składzie spowodowanym hydrolizą jonów  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$  i cząsteczek  $H_2O$ ).
- Trzy kluczowe etapy w procesie powstawania faz w zaczynie OCM można określić jako: zobojętnianie-hydrolizę-krystalizację:
  - (1) Proszek  $MgO$  ulega zobojętnieniu przez wolne jony  $H^+$  w stężonym roztworze  $MgCl_2$  i zostaje rozpuszczony. Zwiększa to stężenie jonów  $Mg^{2+}$  i  $OH^-$  w roztworze.
  - (2) Reakcja hydrolizy i mostkowania jonów  $Mg^{2+}$  jest wspomagana przez rozpuszczanie  $MgO$  i prowadzi do utworzenia policzasteczkowych kompleksów  $[Mg_x(OH)_y(H_2O)_z]^{2x-y}$ . Etapy (1) i (2) wspomagają się wzajemnie i ewentualnie prowadzą do szeregu policzasteczkowych kompleksów.
  - (3) Następnie te kompleksy i jony  $Cl^-$  oraz  $H_2O$  ulegają absorpcji i kondensacji tworząc ciągłą bezpostaciową fazę. Faza ta jest hydrożelem, który ulega następnie przemianie w fazy krystaliczne.
- Utworzenie znacznej ilości kompleksów  $[Mg_x(OH)_y(H_2O)_z]^{2x-y}$  uwalnia znaczną ilość cząsteczek  $H_2O$  w zaczynach OCM. Powoduje to przemianę zaczynów w metatrwałe nieruchliwe hydrożele, co jest powodem początkowego wiązania zaczynu OCM. Następnie wraz z przemianą hydrożelu w fazy krystaliczne może powstać mikro ciągła więźba, składająca się z włóknistych kryształów hydratów co wiąże się z twardnieniem zaczynu. Jest to mechanizm odpowiedzialny za wiązanie i twardnienie zaczynów OCM.

Deng (43) rozważał także w jaki sposób rozpuszczalne fosforany mogą poprawić odporność na wodę OCM. Rozpuszczalne fosforany mogą znacznie zwiększyć odporność na wodę OCM. Z tego względu współczynnik zachowania wytrzymałości stwardniałego zaczynu z OCM wzrasta ze wzrostem udziału masowego fosforanów dodanych do zaczynów z OCM. Gdy udział masowy osiąga

not only due to the  $OH^-$  ionic concentrations but also because of the  $Mg^{2+}$  ionic concentrations. This happens, since the phosphate additions can influence the formation of polynuclear complexes by decreasing the lowest concentration of  $Mg^{2+}$  ions in the solutions required for the formation and stable existence of the MOC main phases. As a result, suitable yardsticks for promoting increased stability of the MOC, like strength retention coefficients, were able to be evaluated (41, 43).

The aforementioned work has had an important bearing on the re-evaluation of the formation mechanism for MOC (42). There were three major points in the overall complexity of the situation:

- The hydrate phases  $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$  (5-phase) and  $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 5H_2O$  (3-phase) formed in MOC pastes (the system  $MgO-MgCl_2-H_2O$ ) are basic salts. These phases are not likely to be directly crystallised from the supersaturated solutions of the simple ions  $Mg^{2+}$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$  etc., but are converted from an amorphous phase (a hydrogel consisting of some polynuclear complexes  $[Mg_x(OH)_y(H_2O)_z]^{2x-y}$  with uncertain compositions yielded by the hydrolysis of  $Mg^{2+}$  ions,  $Cl^-$  ions and  $H_2O$  molecules).
- The three key steps in the forming process of the phases in MOC paste can be summarised as neutralising-hydrolysing-crystallising:
  - (1)  $MgO$  powder is neutralised by free  $H^+$  ions in the concentrated solution of  $MgCl_2$  and dissolved into the solution. This increases the concentration of  $Mg^{2+}$  and  $OH^-$  ions in the solution.
  - (2) The hydrolysing-bridging reaction of  $Mg^{2+}$  ions is promoted by the dissolution of  $MgO$  to yield some polynuclear complexes  $[Mg_x(OH)_y(H_2O)_z]^{2x-y}$ . The steps (1) and (2) promote each other and alternatively yield a number of polynuclear complexes.
  - (3) Then these complexes and  $Cl^-$  ions plus  $H_2O$  are absorbed and then condensed to form a continuous amorphous phase. This phase is the hydrogel, which is subsequently converted to the crystalline phases.
- The formation of a significant amount of the complexes  $[Mg_x(OH)_y(H_2O)_z]^{2x-y}$  makes available a large number of free  $H_2O$  molecules in MOC pastes. This causes the pastes to be changed into metastable hydrogels without mobility that are the cause of initial setting of the MOC paste. Then, with the quantitative conversion of the hydrogel to the crystalline phases, a micro- and continuous-network consisting of the fibrous hydrate crystals can form, which corresponds to the hardening of the paste. This is the mechanism responsible for the setting and hardening of MOC pastes.

Deng has also discussed how soluble phosphates can improve water resistance for MOC (43). Soluble phosphates can greatly raise resistance to water of MOC. Thus the strength retention coefficients of hardened MOC pastes become greater with increases in the mass fraction of the phosphates added into the MOC pastes. When the mass fraction reaches values of 0.5-1.0% of



poziom 0,5 – 1,0% w stosunku do zaczynu z OCM współczynniki zachowania wytrzymałości mogą być większe od 0,8, co wystarczy do spełnienia wymagań większości zastosowań inżynierskich.

Odporność na wodę OCM jest zwykle mała, co oznacza że współczynnik zmniejszania się wytrzymałości zaczynów z OCM jest bardzo mały. Jest to związane z ich głównymi fazami, a mianowicie fazą 5 i fazą 3, które są nietrwałe w wodzie i skład fazowy zaczynu ulega w wodzie całkowitej zmianie. Jednak, dodatek rozpuszczalnych fosforanów do zaczynów z OCM zwiększa trwałość głównych faz w wodzie i zapobiega zmianom składu fazowego, co powoduje znaczne zwiększenie współczynnika zachowania wytrzymałości stwardniałych zaczynów z OCM. Kluczowymi składnikami odpowiedzialnymi za zwiększenie trwałości głównych faz w wodzie są aniony fosforanowe pochodzące z rozpuszczalnych fosforanów. Te aniony fosforanowe powodują zmniejszenie koncentracji jonów  $Mg^{2+}$  w roztworze, niezbędnego warunku trwałego występowania głównych faz. Z występującym obecnie mniejszym stężeniem  $Mg^{2+}$  łączy się twerdnienie głównych faz i zaczyn z OCM pozostaje niezmienny w wodzie (43).

#### **2.4. Kilka dodatkowych zagadnień**

Badania OCM przez Denga i Zhanga (40–43) zostały przeprowadzone w sposób bardzo przemyślany i jasny w zakresie bardzo złożonego mechanizmu wiązania i twerdnienia OCM, co zostało poprzedzone rozległymi badaniami laboratoryjnymi. Jedną małą uwagą na ten temat; nie uwzględniono możliwości przejściowego występowania metatrwałych hydratów krystalicznych (w przeciwieństwie do hydrożelu), które mogły powstawać w trakcie procesu twerdnienia. Takie metatrwałe hydraty mogły następnie ulec rozpadowi lub przereagować tworząc trwałe hydraty krystaliczne, a mianowicie fazy 5 i 3. Trzeba dalszych badań w celu stwierdzenia występowania tych metatrwałych faz krystalicznych o znacznie różniącym się składzie chemicznym od faz 5 i 3, w trakcie hydratacji OCM.

Zbita matryca zaczynu z OCM wskazuje na dużą wytrzymałość materiału. Identyfikacja dwóch związków na podstawie wizualnej obserwacji nie jest możliwa ze względu na bliskie podobieństwo budowy głównych faz 5 i 3. Także wymieszanie tych faz oznacza, że analiza EDAX nie jest zawsze tak skutecznym narzędziem, jak można było oczekiwać.

### **3. Zasady wytwarzania cementu Sorela**

Harper (44) stwierdził, że zasadowy węglan magnezowy daje  $MgO$ , które jest bardziej reaktywne od handlowo dostępnych tlenków. Zasadowy  $MgCO_3$  rozkłada się w niższej temperaturze niż  $MgCO_3$  stosowany do wytwarzania dostępnych zwykle na rynku  $MgO$  z wypalania skał magnezytowych. Ponieważ jest on bardzo drobny stwierdzono, że wytwarzane z zasadowego  $MgCO_3$  tlenki są drobniejsze od otrzymywanych handlowo przez zmielenie klasycznych prażonych skał  $MgCO_3$ , a tlenki o dużym rozdrobieniu są z tego względu reaktywniejsze niż czyste tlenki, zwykle otrzymywane ze skał magnezytowych i stosowane do produkcji cementu Sorela.

the MOC paste, the strength retention coefficients can be above 0.8, which is enough to meet the requirements of the majority of engineering applications.

Water resistance of MOC is normally poor, which means that the strength retrogression coefficients of hardened MOC pastes are very small. This is due to their main phases such as 5-phase and 3-phase, becoming unstable in water and the phase compositions within them being totally changed by the water. However, addition of soluble phosphates to MOC pastes increases the stability of the main phases in water and prevents the phase compositions from changing, which ensures that the strength retention coefficients of hardened MOC pastes become very large. Key components responsible for increase in stability of the main phases in water are the phosphate radical anions yielded by the soluble phosphates. These phosphate anions serve to decrease the lowest concentration of  $Mg^{2+}$  ions in the solutions required for the formation and stable existence of the main phases. With a much lower concentration of  $Mg^{2+}$  now present, the main phases harden and the MOC pastes remain unchanged in the water (43).

#### **2.4. Some Additional Points**

The investigations of MOC by Deng and Zhang (40-43) have been very thoughtfully and clearly set out by them on the very complicated mechanism of setting and hardening of MOC, which has been backed up by extensive laboratory investigation. One small, pertinent point is that there has been no allowance for the possibility of the transient existence of metastable crystalline hydrates (as opposed to hydrogels) that might be formed during the hardening process. Such metastable hydrates might well subsequently decompose or otherwise react to form the stable 5-phase and 3-phase crystalline hydrates. Further work would of course be needed to seek to identify any metastable crystalline phases of a significantly different chemical composition from the 5-phase and 3-phase during normal hydration of MOC.

The dense mass of MOC is indicative of a high strength material. Identification of the two separate phases by visual observation is not readily discernible, because of the close similarity in structure between the dominant 5-phase and the 3-phase. Also, the intermingling of these two phases means that EDAX analysis is not always as useful as one would hope for clear definition of the observations.

### **3. Basis for production of Sorel Cement**

Harper (44) had found that basic magnesium carbonate produced  $MgO$  that was more reactive than the commercially available oxides. The basic  $MgCO_3$  decomposes at a lower temperature than  $MgCO_3$  used to produce the usual commercially available  $MgO$  from burnt rock magnesite. Because it is very fine, basic  $MgCO_3$  was found to produce oxides much finer than those obtained commercially by crushing the normal burnt rock  $MgCO_3$ , and these finer oxides were thus more reactive than the pure oxides normally available from the calcining of pure magnesite rock for

Reaktywność cementu Sorela, wytwarzanego przez zmieszanie tlenku magnezu (uzyskanego z wyprażonego zasadowego węglanu magnezu) z roztworem chlorku magnezu (Anala R), jak wykazują pomiary aparatem Vicata (norma BS 776), zależy od temperatury prażenia, a czas wiązania rośnie z jej wzrostem. Przykładowo w tablicy 1 pokazano zmiany czasu wiązania MgO uzyskanego przez prażenie w temperaturach 600–1000°C.

Dane zamieszczone w tablicy 1 wykazują jak znaczny może być wpływ temperatury prażenia na czas wiązania uzyskanych tlenków w cemencie Sorela. Im wyższa jest temperatura, tym dłuższe wiązanie i z tego powodu mniejsza reaktywność cementu. Cement zawierający MgO z magnezytu prażonego w 600°C i 700°C był tak reaktywny, że tężenie zachodziło w czasie mieszania. W przypadku cementu uzyskanego z MgO prażonego w 800°C początek wiązania zachodził po około jednej godzinie, a koniec wiązania po około 3,5 h. Prażenie w 900°C prowadziło do uzyskania cementu Sorela o mniejszej reaktywności i dłuższym czasie wiązania. Wzrost temperatury prażenia do 1000°C prowadził do „martwo palonego produktu” z długim początkiem wiązania (25-29 h) i do źle związanego zaczynu o niesprecyzowanym czasie wiązania.

Innym zagadnieniem jest badana przez Harpera (44, 45) wytrzymałość. Krótkim przykładem są dane zawarte w tablicy 2, które pokazują, że cement Sorela może osiągnąć duże wytrzymałości na ściskanie, w odpowiednich warunkach. Jednak korelacja pomiędzy temperaturą wypalania MgO, a wytrzymałością na ściskanie po 7 do 28 dni, opisana jako nie występująca (44) była w najlepszym razie niepewna.

Założono, że mieszaniny zawierały wystarczającą ilość  $MgCl_2$ , dostępną dla reakcji z powierzchnią MgO, a nawet w nadmiarze, który mógł migrować przez warstwę utworzonego oxi-chlorku i reagować z tlenkiem w jądrze cząstek. Proces taki z natury musi być wolny i będzie wpływał na stosunkowo wolny wzrost wytrzymałości na ściskanie w okresie 7 – 28 dni.

Inne przypuszczenie dotyczyło większej dostępnej powierzchni tlenku magnezowego w zaczynach co dawało mały przyrost (lub czasem nieoczekiwany spadek) wytrzymałości na ściskanie. Można to przypisywać albo dużemu udziałowi tlenku w zaczynie lub jego większej powierzchni (44). W tych zaczynach występował tlenek o wystarczająco dużej powierzchni, która brała udział w reakcji z roztworem  $MgCl_2$  co nie dawało dalszego wzrostu spoiwości zaczynu.

W dalszych pracach opisano właściwości MgO uzyskanego z zasadowego  $MgCO_3$  ze skał z Grecji i Indii (45). Te trzy próbki MgO posiadały większą gęstość i reaktywność, która rosła z temperaturą prażenia.

Wykazano także, że zmiany aktywności tlenku uzyskanego z zasadowego węglanu prażonego w zakresie 600°C do 1000°C były znacznie większe niż tlenków uzyskanych z naturalnego surowca skalnego i były one bardziej reaktywne w niższych temperaturach i mniej reaktywne w wyższych (45). W 800°C (blisko temperatury prażenia handlowego MgO) właściwości były podobne, stąd

Tablica 1 / Table 1

WPLYW TEMPERATURY PRAŻENIA NA CZAS WIĄZANIA (44)

EFFECT OF BURNING TEMPERATURE UPON SETTING TIMES (44)

Temperatura prażenia, °C Burning Temperature, °C	Czas wiązania (BS 776) BS 776 Setting Times	
	Początek Initial	Koniec Final
600	*	*
700	*	*
800	ca. 1 h	ca. 3.5 h
900	ca. 2.75 h	ca. 4 h
1000	25-29 h	**

\* tęższe w trakcie mieszania, stiffening arose during mixing

\*\* źle związany, not properly set

Sorel cement production.

The reactivity of the Sorel cement, made up by mixing magnesium oxide (produced from calcining the basic magnesium carbonate) with the AnalaR magnesium chloride solution, as indicated by BS 776 setting time measurements (Vicat plunger method), was found to increase with increased burning temperature.

In a specific example where burning temperatures of 600°C to 1000°C for MgO were carried out, the setting times of the Sorel cement, which had been made up by mixing the MgO with the same AnalaR magnesium chloride solution of s.g. 1.179, were as shown in Table 1 below:

The results given in Table 1 demonstrate how profound the burning temperature for producing magnesium oxide can be upon the setting behaviour of the resultant Sorel cement. The higher the temperature is, the greater the setting time and hence the lower the reactivity of the cement is. The cement containing MgO from magnesite calcined at 600°C and 700°C was so reactive that stiffening actually arose during mixing. For the cement with MgO from magnesite calcined at 800°C, initial set occurred around one hour and final set around 3.5 hours. Calcination at 900°C led to a Sorel cement of lower reactivity, with initial and final setting arising at about 2.75 hours and 4 hours respectively. Raising the calcination temperature to 1000°C led to a 'dead burnt' situation with a long initial setting time of 25-29 hours and the cement had 'not properly set' at the unspecified conclusion time for this particular setting determination.

Compressive strength is a different matter and was studied by Harper (44, 45). Some brief exemplification is shown in Table 2 below to indicate that Sorel cement can develop high compressive strength in appropriate circumstances. However, the relationship between burning temperature for MgO and compressive strength development at 7-28 days, described as non-existent (44), was at best uncertain and unclear at the time.

It was presumed that there was sufficient available magnesium chloride  $MgCl_2$  in these mixes to react with all the MgO surface and leave an excess to permeate the skin of the oxychloride being formed before it can react with more oxide at the centre of the

wystarczająco czysty tlenek magnezu o podobnych właściwościach do handlowego można wytwarzać z zasadowego węgla magnezu.

W amerykańskim przemyśle magnezytowym od wielu lat stosowano metodę „liczby jodowej”, która była dobrym wskaźnikiem aktywności MgO i dobrze korelowała z czasem wiązania i szybkością wzrostu temperatury. Na podstawie tej prostej metody można przewidzieć zachowanie konkretnego tlenku w reakcji powstawania oksychlorku. Powierzchnia właściwa (metoda Blaine'a) nie jest dobrym wskaźnikiem reaktywności, lecz może dobrze określać ilość roztworu MgCl<sub>2</sub> potrzebnego do uzyskania zaczynu o dobrej urabialności. Temperatura prażenia znacznie wpływa na aktywność uzyskanego tlenku (45).

#### 4. Niektóre dawne normy na oksychlorkowy cement magnezytowy

W związku z odradzającym się zainteresowaniem utworzenia nowoczesnej normy europejskiej na oksychlorkowy cement magnezytowy (cement Sorela) celowym wydaje się przypomnienie wymagań zawartych w starej normie (7), która w związku z brakiem nowej, jest stosowana czasami do oceny jakości produktu.

Opis techniczny powinien być podzielony na różne działy. W końcu użytkownik nie może kupić cementu Sorela tak, jak kupuje cement portlandzki. Składniki: tlenek magnezowy i chlorek magnezowy zwykle w formie sześciowodnej MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O trzeba kupić osobno i sporządzić z chlorku roztwór o optymalnym stężeniu. Ten roztwór jest często 20%, lecz czasem może mieć stężenie ca. 30%, a nawet większe. Mieszanina tych dwóch składników MgO i MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O w roztworze daje OCM, a z innymi dodatkami (na przykład obojętne wypełniacze, mączka drzewna, trociny, mielony kwarc, talk i inne) i odpowiednie pigmenty dają dopiero cement Sorela o dobrej trwałości oraz atrakcyjny estetycznie.

Techniczne wymagania dawnej normy BS 776: część 2: 1972 (7) można otrzymać od autora (bensted.j@btinternet.com). Szczegóły siedmiu wycofanych norm amerykańskich związanych z oksychlorkowym cementem magnezytowym można znaleźć poprzez ASTM website.

#### 5. Cement Sorela do cementowania otworów wiertniczych

Było szereg osiągnięć w zakresie cementowania otworów wiertniczych za pomocą cementów Sorela (46). Na przykład cement Sorela był stosowany okresowo w dawnym Związku Radzieckim jako ogniotrwały cement wiertniczy w zakresie do 850°C, szczególnie z kruszywem krzemionkowym i glinowym. Główne tworzywo wytwarzane w 300 – 400°C było określane jako glinokrzemian magnezu o składzie 3MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 0,5SiO<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (47). Ogólnie był niedostatek dostępnych publikacji dotyczących stosowania cementu Sorela w warunkach hydrotermalnych.

particles. Such a process by its nature must be slow and would account for the relatively slow increases in compressive strength over the 7–28 day time period.

Another presumption was that with mixes of larger available surface area of magnesium oxide, little increase in (and often unexpected falls in) compressive strengths were found. This was attributed to either a large proportion of oxide being present in the mix or because the oxide had greater specific surface (44). In these mixes there was sufficient oxide surface available to react with all the MgCl<sub>2</sub> solution and no further cement could be produced.

The properties of MgO ex basic MgCO<sub>3</sub> and both Greek and Indian MgO ex magnesite rock were compared in further work (45). All three of these MgO samples showed a pattern of increases in density and also in reactivity with rise in burning temperature.

It was also indicated that the change in activity from basic carbonate between 600°C and 1000°C was much greater than that of oxides made from rock, and that there was more reactive at the lower temperatures and less reactivity at the higher temperatures (45). At 800°C (about the temperature of commercial burning) the properties are approximately similar, so a reasonably pure magnesium oxide with properties similar to commercial materials could be prepared from basic magnesium carbonate.

The 'iodine number' test has been usefully employed within the American magnesia industry for many years for allowing a good index of activity for MgO to be established, which can correlate with the setting time and the rate of temperature rise. Hence it is possible to predict the behaviour of an oxide in the oxychloride reaction by a simple test. Specific surface area (by the air permeability method) is not a real guide to reactivity as such, but may usefully indicate the amount of MgCl<sub>2</sub> solution necessary to produce an easily workable mix. The burning temperature considerably influences the activity of the resultant oxide (45).

Tablica 2 / Table 2

WYBRANE POMIARY WYTRZYMAŁOŚCI (44)  
SOME COMPRESSIVE STRENGTH MEASUREMENTS (44)

Temperatura prażenia, °C Burning Temperature, °C	Wytrzymałość na ściskanie, MPa Compressive Strengths, MPa		
	7 dni/days	14 dni/days	28 dni/days
600	5.8	4.8	5.6
700	37.3	43.3	42.1
800	40.0	46.8	49.8
900	34.0	35.9	49.2
1000 *	73.5	88.1	69.3

Stosunek molowy MgO/MgCl<sub>2</sub> był 6 gdy MgO prażono w 600 – 900°C  
Molecular ratio of MgO/MgCl<sub>2</sub> was 6 where MgO was burnt at 600 – 900°C

\* W przypadku tego tlenku stosunek molowy MgO/MgCl<sub>2</sub> był 10

\* In this case of MgO burnt at 1000°C, molecular ratio of MgO/MgCl<sub>2</sub> was 10

Opracowano w USA rozwiązanie stosowania cementu Sorela zawierającego do 10% mas. rozpuszczalnej soli amonowej, na przykład  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i czasem podobne ilości aminoplastów (48). Cement ten był przeznaczony do wzmacniania i uszczelniania utworów geologicznych, szczególnie w przypadku głębokich wierceń.

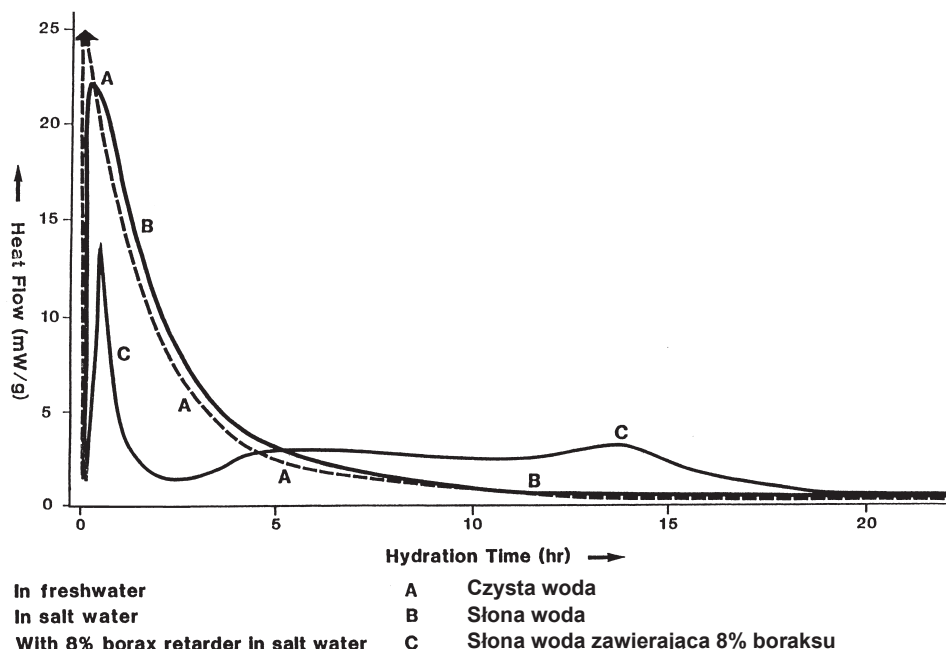
W sprawozdaniu Uniwersytetu Technicznego w Clausthal w Niemczech omawiającego udoskonalenie w cementowaniu obudów w głębokich i ultragłębokich szybach, o cemencie Sorela wspomniano krótko, wymieniając możliwe do zastosowania cementy wiertnicze.

Pomimo, że zaczyn z cementu Sorela jest twardy, brak wytrzymałości na wodę w długim okresie zasługuje na uwagę. Jednak wspomniano, że cement Sorela modyfikowany dodatkami żużla fosforanowego i fosforanem wapnia może wykazywać dobrą odporność na wodę (49).

Innym rozwiązaniem był rozpuszczalny w kwasie cement magnezowy (RKCM), który był stosowany w temperaturze do  $120^\circ\text{C}$ . Ten cement jest stechiometryczną mieszaniną tlenków, węglanów i siarczanów magnezu i wapnia, które ulegają hydratacji w wodzie zawierającej chlorki (solanka) tworząc in situ cement Sorela w odwiercie (50). Chemia hydratacji, tak jak w przypadku innych cementów Sorela i podobnych, opiera się na rozpuszczaniu i strącaniu (51). Obecność węglanów powoduje powstawanie nierozpuszczalnych w wodzie hydratów jak  $\text{Mg}_2\text{OHClCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (faza oksychlorowęgla) i  $\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (faza hydratu oksywęgla), jak również pochodne oksychloru wapnia (6), które wszystkie przyczyniają się do trwałości produktu w dłuższym okresie czasu. Cement ten był stosowany w odwiercie do wytwarzania stref oraz w strefach wtrysku wody w otworach wiertniczych w celu zmniejszenia strat solanki podczas zakończenia eksploatacji i naprawczych prac.

Rozpuszczalny w kwasie cement magnezowy rozpuszcza się całkowicie w 15% kwasie solnym. Brak znaczniejszej pozostałości nierozpuszczalnej zapobiega powstawaniu szkód w zastosowaniach, w których utracono kontrolowanie obiegu płuczki, w zamykaniu otworów wiertniczych i przejściowych zawróceń lub strefowej izolacji. W szczególnych warunkach w otworach wiertniczych często może być korzystniejsze zastosowanie tych rozpuszczalnych cementów niż portlandzkich cementów wiertniczych, takich jak klasa G i klasa H. Rozpuszczalny w kwasie cement magnezowy jest specjalnym cementem wiertniczym, który może być przydatny w obszarach nisz przy cementowaniu otworów wiertniczych.

Kalorymetria nieizotermiczna okazała się przydatną techniką do badania efektów działania opóźniaczy, przyspieszaczy i domieszek



Rys. 1. Krzywe szybkości wydzielania ciepła uzyskane za pomocą kalorymetrii przewodzącej, nierozpuszczalnego w kwasie cementu magnezowego; rodzaj cementu Sorela powstającego in-situ, stosowanego w cementacji otworów wiertniczych

Fig. 1. Conduction calorimetric curves for acid-insoluble magnesia cement, an in-situ Sorel-type cement with specialist use in well cementing

#### 4. Some former standards for magnesium oxychloride cement

Due to some resurgent interest in having a modern European standard for magnesium oxychloride cement (Sorel cement), it is worth considering the specification requirements of the old standard (7), which, in the absence of a current British Standard, is still made use of periodically for guidance on product quality.

The specification had to be split into different sections. After all, a customer cannot purchase a Sorel cement like one can purchase a Portland cement. The ingredients, magnesium oxide  $\text{MgO}$  and magnesium chloride, usually in the form of the hexahydrate  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , have to be bought separately, with the magnesium chloride being made up to an optimum strength solution. This solution has often been around 20% wt, but occasionally can be present up to ca. 30% wt. or sometimes even more. The mixing of these two ingredients  $\text{MgO}$  and  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in solution form MOC and, along with additional materials (like neutral fillers such as wood flour, sawdust, ground silica, talc etc.) and appropriate pigments, can give the resultant Sorel cement good durability and aesthetic attractiveness as appropriate.

The technical requirements needed for satisfying the former specification BS 776: Part 2:1972 (7) can be obtained from the author (bensted.j@btinternet.com). Details of the seven withdrawn American Standards for magnesium oxychloride cement can be obtained via the ASTM website.

dyspergujących na cementy rozpuszczalne w kwasie. Hydratacja jest trudniejsza do regulacji niż w przypadku cementów portlandzkich i zwykle trzeba dodawać większe ilości tych domieszek. Na przykład w doświadczeniach z handlowym RKCM potrzebny był dodatek 8% mas. boraksu w celu odpowiedniego opóźnienia wiązania w 77°C podczas gdy w przypadku cementu portlandzkiego wystarczyło 0,3% w analogicznych warunkach (51). Przebieg krzywych hydratacji (rys. 2) dostarczył pewnych pożytecznych informacji:

- W samej wodzie (krzywa A) wysoki i rozległy efekt w początkowych kilku godzinach wskazuje na nakładanie się reakcji chemicznych. Brak chlorków oznacza, że w tym układzie nie powstaje cement Sorela lecz jest to korzystna podstawa dla celów porównawczych.
- Nieco mniejszy stopień przereagowania występuje w słonej wodzie (krzywa B) i niewielkie opóźnienie wiązania w porównaniu do cementu magnezowego rozpuszczalnego w kwasie hydratyzującego w czystej wodzie. Jednak może w tym przypadku zachodzić powstawanie *in situ* cementu Sorela w tym zawierającym chlorki środowisku.
- Opóźnienie przy zawartości 8% boraksu w słonej wodzie (krzywa C) daje złożony obraz wydzielania ciepła, będący wskazówką rozleglejszej reakcji cementu Sorela *in situ*. Występuje większe opóźnienie w pierwszych kilku godzinach, z dodatkowymi pikami po około 5–9 godzinach i 13–14 godzinach, w tym ostatnim przypadku świadcząc o dalszej chemicznej interakcji zachodzącej w złożonym układzie powstającego oksychlorkowego cementu wapniowego i magnezowego.

## 6. Przykłady zastosowania odpadów

### 6.1. Immobilizacja metali ciężkich z popiołu powstającego w spalarni odpadów

W jesieni 1993 rozpoczęto program badawczy w Słowacji polegający na zastosowaniu cementu Sorela, będącego produktem z fabryki przerabiającej magnez i zastosowanego do stabilizacji popiołów lotnych pochodzących ze spalarni odpadów miejskich. Uzyskany produkt posiadał dużą wytrzymałość mechaniczną i przeszedł badanie stosowane w Słowacji do ekstrakcji odpadów oraz badanie obejmujące ekstrakcję przeprowadzone przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych. Jest więc możliwość uzyskania z dwóch odpadów przemysłowych wytrzymałego, trwałego i korzystnego dla środowiska materiału, który, aczkolwiek nieprzydatny w budownictwie, może być łatwo obrabiany bez stwarzania zagrożeń dla środowiska (52).

Szczególną zaletą tego przykładu jest korzyść związana z największym złożem magnezytu w Europie, które znajduje się w Słowacji. Względna rzadkość tak dużych złóż gdzie indziej w Europie jest niekorzystna ekonomicznie ze względu na rozpowszechnione stosowanie cementu Sorela w innych krajach Europy. Immobilizację toksycznych odpadów przez cementy Sorela należy rozpatrywać z ostrożnością ze względu na znaczną ich rozpuszczalność

## 5. Sorel Cements in well cementing

There have been a number of developments for plugging wells with Sorel cements (46). For instance, Sorel cements have been used in the former Soviet Union periodically as a refractory well cement up to 850°C, particularly with siliceous and aluminous aggregates. The main binder produced at 300–400°C has been identified as a hydrated magnesium aluminosilicate having the composition  $3\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (47). Overall there has been a dearth of readily available published papers on Sorel cement usage under hydrothermal conditions.

There was a development in the USA for using a Sorel cement with up to 10% wt of a water-soluble ammonium salt, such as ammonium chloride  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and sometimes similar quantities of an aminoplast too (48). This cement was designed for strengthening and sealing geological formations, particularly in deep drilling.

In a report from the Technical University Clausthal in Germany dealing with improvements of casing cementation in deep and ultradeep wells, Sorel cement was briefly mentioned in a survey of possible candidate well cements. Although the Sorel cement was hard, the lack of long-term resistance to water was viewed with concern. However, it was pointed out that, when Sorel cement was modified by additions of phosphorous slag and calcium phosphate, good long-term resistance to water could be obtained (49).

Another development has been acid-soluble magnesia cement (ASMC), which has been utilised at temperatures up to 120°C. ASMC consists of a stoichiometric mixture of magnesium and calcium oxides, carbonates and sulphates, which is hydrated in chloride-containing waters (brines) to generate an *in-situ* Sorel cement downhole (50). The hydration chemistry, like that of other Sorel and Sorel-related cements, is based upon chemical dissolution and precipitation (51). The presence of carbonates produces suitable water insoluble hydrates like  $\text{Mg}_2\text{OHClCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (oxychlorocarbonate phase) and  $\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (hydroxycarbonate phase) as well as calcium oxychloride derivatives (6), which all aid the longer term durability of the product. This cement has been utilised downhole in production zones and in water injection zones of wells to reduce brine losses during completion and workover (repair) operations.

ASMC is essentially 100% soluble in 15% hydrochloric acid. Its lack of a significant insoluble residue prevents formation damage in applications like lost circulation control, wellbore plugging and temporary diverting, or zonal isolation. Under particular wellbore conditions it can often be better to employ ASMC than the Portland type oilwell cements such as Class G or Class H. ASMC is a speciality well cement which can be useful in niche areas of well cementing.

Conduction calorimetry has been found to be a useful technique for examining the effects of additives like retarders, accelerators and dispersants upon ASMC. The hydration is more difficult to control than for Portland cements and normally larger quantities of such admixtures are required for use with this cement. For instance, in

w wodzie, która wymagała będzie skutecznej nieprzepuszczalnej osłony zapobiegającej rozprowadzeniu hydratu. Konieczne będą doświadczenia nim wprowadzi się praktyczne wykorzystanie cementów Sorela z odpowiednimi kruszywami do wytwarzania zamkniętych pojemników na toksyczne odpady w różnych zbadanych warunkach.

## 6.2. Wtórne wykorzystanie gumowych opon

Stwierdzono, że cement Sorela może być stosowany jako spoiwo do zawierających gumę mieszanek betonowych, w których guma pochodziła z wtórnie wykorzystanych opon gumowych (53). Zawartość gumy powinna poprawić skuteczność wiązania przez cement Sorela nadając stosunkowo większą plastyczność, co powinno także być korzystne z uwagi na właściwości mieszanek betonowych, a mianowicie urabialność i stałość objętości.

Niezbędne są badania podstawowe w tym obszarze w celu stworzenia większych możliwości dla tworzyw złożonych z cementu Sorela i wtórnych opon gumowych i z innymi elastycznymi częściami na wzór zastosowanych w celu zwiększenia plastyczności opartych na cementach portlandzkich cementów wiertniczych (54). Oczywiście, ze względu na różnice we właściwościach cementów Sorela i opartych na cementach portlandzkich cementów wiertniczych ich zakres zastosowań będzie się znacznie różnił.

## 7. Zalety i wady cementów Sorela

### 7.1. Zalety cementów Sorela

Jest szereg specjalistycznych obszarów, w których cementy Sorela mogą z powodzeniem wypełnić pewną lukę na rynku budowlanym.

Przykłady są następujące:

- Interesujące zastosowania jako podłogi przemysłowe, które są z powodzeniem wykorzystywane od ponad 100 lat i obejmują także podłogi bezspoinowe.
- Modyfikowane cementy Sorela zawierające pewne wypełniacze, kruszywa i pigmenty, które rozszerzyły zakres zastosowań cementów Sorela. Wiązanie płyt drzewno-wełnianych jest na przykład stosowane od lat.
- Mieszanie z kruszywami (takimi jak mączka drzewna, trociny, mielony piasek, talk, mączka marmurowa, mączka saponitowa, żwir, emulsja bitumiczna), które są obojętne, może stanowić przez długi czas zabezpieczenie przed rozprowadzeniem w wodzie. Wiązanie może zachodzić przy stosowaniu różnych rodzajów organicznych i nieorganicznych kruszyw.
- Cementy Sorela mogą być stosowane do łączenia szkła z metalem.
- Skarbonatyzowane odmiany stwardniałych cementów Sorela także wykazują dobrą odporność na wodę.
- Szybkie wiązanie i twardnienie zapewniające dużą wytrzymałość początkową i zwykle także dużą wytrzymałość w późniejszym okresie. Duża wytrzymałość na zginanie i ściskanie jest

experiments involving a commercial ASMC, 8% wt borax was found to be needed for adequate retardation at 77°C compared with 0.3% for a Portland cement under analogous conditions (51). The pattern of heat evolution (Figure 1) had given some useful pointers:

- In freshwater (curve A) the high and wide peak during the first few hours is indicative of overlapping chemical reactions. Lack of chloride means no Sorel cement formation can take place in this system, but it is a useful baseline for comparison purposes.
- There is somewhat less reaction with saltwater (curve B) and slight retardation of set as compared with the ASMC in freshwater. However, there can be some *in situ* Sorel cement formation arising here within this chloride-containing medium.
- Retardation with 8% wt borax in saltwater (curve C) gives a complex heat evolution pattern, indicative of more substantial *in situ* Sorel cement reaction. There is greater retardation in the first few hours, with additional peaks arising at ca. 5-9 hours and 13-14 hours here, indicative of further chemical interactions taking place amongst the complexity of both calcium and magnesium oxychloride cement systems being formed here.

## 6. Examples of waste utilisation

### 6.1. Immobilisation of heavy metals from incinerator ash

In autumn 1993 a research programme was initiated in Slovakia to employ a by-product Sorel cement from a magnesium processing plant to stabilise fly ash that originated from municipal waste incinerators. The resulting product was found to be mechanically strong and passed the environmental testing by the Slovak Waste Extraction Test and also by the US Environment Protection Agency extraction testing. The potential therefore exists to combine two industrial wastes into one, so as to make a strong, stable, environmentally acceptable material which, if not suitable for construction, can readily be managed without risk to the environment (52).

The particular advantage with this example is the benefit of there being the largest deposit of magnesite in Europe, which is located in Slovakia. The relative scarcity of such large deposits elsewhere in Europe is likely to be economically disadvantageous for more widespread use of Sorel cement in the manner described elsewhere in Europe. Immobilisation of toxic waste with Sorel cements needs to be regarded with caution, because of the normally significant water solubility, which would need an effectively impermeable cover to prevent hydrate dissolution. Experimentation is essential before considering the practical application of Sorel cements with appropriate aggregates for ascertaining whether encapsulation of toxic waste is possible for a variety of different conditions experienced.

### 6.2. Recycled tyre rubber

Sorel cement has been found to act as a binder for rubberised concrete mixes, where the rubber supply was recycled tyre rubber (53). The presence of the rubber should improve the effectiveness

zwykle zapewniona we właściwych zastosowaniach.

- Prawidłowo wiąże i twardnieje w słonej wodzie.
- Może być stosowany ze specjalnymi domieszkami, na przykład takimi, które przyspieszają lub opóźniają wiązanie.
- Rozpuszczanie w kwasie jest korzystne, gdy jest potrzebna chwilowa naprawa lub zaślepienie wycieków.
- Dekoracyjny cement Sorela zapewnia dobre walory estetyczne.
- Dekoracyjne stiuki zewnętrzne z kruszywem kamiennym są bardzo atrakcyjne, przy zabezpieczeniu przed dostępem wody.
- Do cementów Sorela można dodawać większość pigmentów.
- Wykonywanie sztucznych materiałów kamiennych stanowi czasem popularne zastosowanie, a szczególnie w przypadku sztucznych marmurów.
- Sztuczna kość słoniowa jak na przykład kule bilardowe jest także estetyczna.
- Właściwości akustyczne są dobre.
- Cementy Sorela wykazują większą wytrzymałość na ściskanie, mikrotwardość i moduł sprężystości.
- Są materiałem sprężystym.
- Wykazują małe przewodnictwo cieplne.
- Odporność na akumulację statycznego ładunku elektrycznego.
- Dobra odporność na ogień.
- Dobra odporność na ścieranie.
- Dobre do wewnętrznego tynkowania ścian.
- Są lekkie.
- Odporne na działanie tłuszczu, olejów i farb.
- Dostatecznie odporne na działanie zasad, rozpuszczalników organicznych, popularnych soli i siarczanów.
- Przydatne do napraw i renowacji budynków zabytkowych, korzystnie prowadzonych wewnątrz.
- Dobra ogniotrwałość cementów wiertniczych aż do 850°C, szczególnie z kruszywem krzemionkowym i glinowym.
- W przypadku modyfikacji CaO (jako dodatku do MgO), węglanami, fosforanami i siarczanami cementy Sorela stanowią dobre cementy wiertnicze do zaślepiania opuszczonych odwiertów i mają znikomą pozostałość nierozpuszczalną w kwasie.
- Mogą znaleźć zastosowanie w odwiertach w przygotowaniu stref, w których następuje wtrysk wody w celu zmniejszenia strat płuczeki, podczas prac wykończeniowych i naprawczych.
- Stanowią potencjalne tworzywo do immobilizacji metali ciężkich w popiołach ze spalarni odpadów, co stanowi ochronę środowiska.

## 7.2. Wady cementów Sorela

Jest cały szereg niekorzystnych właściwości cementów Sorela, które należy brać pod uwagę aby uniknąć złych zastosowań

of binding for the Sorel cement by imparting relatively greater ductility that should also be beneficial in other aspects of bound concrete mixes, such as workability and dimensional stability.

More background development work is required in this area to enhance more possibilities for binding Sorel cement with recycled tyre rubber and indeed with other 'flexible' particles along the lines that have been employed for achieving greater ductility with Portland-based oilwell cements (54). Of course, because of the differences in properties between Sorel cements and Portland-based oilwell cements, any applications for a more 'flexible' Sorel cement binder composition might be very different in reality.

## 7. Advantages and disadvantages of Sorel Cements

### 7.1. Advantages of Sorel Cements

There are numerous specialist areas where Sorel cements have satisfied a particular niche market in construction. Exemplification is given below:

- Attractive for fabrication of industrial floors, which has been carried out for well over 100 years to date, and can include jointless floors.
- Modifications to Sorel cements, like particular fillers, aggregates and pigments, have extended the range of applicability for Sorel cements. The binding of wood-wool slabs for example have been regularly utilised over the years.
- Mixing with aggregates (such as wood flour, sawdust, ground silica, talc, marble flour, soapstone flour, gravel, bitumen emulsion) that are inert and non-reactive can offer long-term protection against dissolution in water. Bonding can occur with various types of inorganic and organic aggregates.
- Sorel cements can be used for cementing glass with metal.
- Carbonated forms of hardened Sorel cements also offer good water resistance.
- Rapid setting and hardening properties, giving high early strength and normally high later strength too. High flexural and compressive strengths are normally given in appropriate applications.
- Sets and hardens satisfactorily in saltwater.
- Can be used with particular admixtures, such as those for accelerating or retarding setting times.
- Acid solubility is useful when temporary plugging or repair is required.
- Decorative Sorel cement products can be aesthetically pleasing.
- Decorative external stuccos with embedded stone aggregate are very attractive, provided that water ingress is prevented.
- Sorel cements can be utilised with most pigments.
- Artificial stonework is sometimes a popular use, especially artificial marble.

w różnych obszarach budownictwa:

- Utworzone hydraty chloro-wodorotlenków magnezu wykazują znaczną rozpuszczalność w wodzie i wymagają ochrony przed dostępem wody w celu zapewnienia trwałości w dłuższym okresie czasu.
- Stwardniały cement Sorela może wykazywać skłonność do zmian wymiarów.
- Stwardniały cement Sorela może czasami wykazywać kruchość.
- Nie powinien być stosowany ze zbrojeniem stalowym lub nakładany w formie warstwy na elementy konstrukcji zbrojonej, bowiem może zajść hydroliza i uwolnić roztwory korozyjne, na przykład HCl, który spowoduje zniszczenie.
- Tynkowanie zewnętrznych ścian może być problematyczne gdy nie można zapewnić pełnej odporności na wodę.
- Zła odporność na wpływy atmosferyczne bez zabezpieczenia. (Takie zabezpieczenie może obejmować karbonatyzację w celu utworzenia znacznie mniej rozpuszczalnych hydratów).
- Mała odporność na zamrażanie.
- Nie można polecać do wykonywania pojemników na toksyczne odpady zawierające metale ciężkie przed zapewnieniem trwałości w dłuższym okresie.
- Nie należy stosować ochry jako pigmentu do cementu Sorela, gdyż jest ona oparta na uwodnionym nadtlenku żelaza i zawiera glinę, a te składniki mogą oddziaływać na proces hydratacji.

### **7.3. Pewne ogólne zagadnienia dotyczące cementów Sorela**

- Cementy Sorela mają swoje miejsce na rynku i są przydatne do specjalnych zastosowań.
- Wykazują pewne poważne wady, które trzeba uwzględnić wybierając ich zastosowanie, a szczególnie znaczną rozpuszczalność w wodzie fazy 3 i fazy 5 i nie mogą być stosowane wraz ze zbrojeniem stalowym.
- Ze względu na swoje odmienne właściwości cementy Sorela nie stanowią konkurencji dla cementów portlandzkich.
- Cementy Sorela mają swoje specjalne obszary zastosowań i zakresy, w których nie powinny być stosowane. Podobny komentarz może dotyczyć cementów glinowych (55), lecz na tym kończą się podobieństwa, bowiem właściwości i zastosowanie tych zupełnie różnych rodzajów cementów nie mogą być porównywane.
- Interesujący przegląd stanowi artykuł Kurdowskiego i Sorrentino (56) opublikowany w 1983 roku, który zawiera podsumowanie badań przeprowadzonych we wcześniejszych latach z cementami Sorela i pokrewnymi.

W szczególności podkreślono, że odporność na wodę cementu

- Artificial ivory as in billiard balls is also aesthetic.
- Acoustic properties are good.
- Elastic properties are beneficial.
- Sorel cements have higher values of compressive strength, microhardness and modulus of elasticity.
- Resilient material.
- Low thermal conductivity.
- Resistance to the accumulation of static electrical charge.
- Good fire resistance.
- Good abrasion resistance.
- Plastering of internal walls.
- Light in weight.
- Resistant to attack by grease, oils and paints.
- Fairly resistant to deterioration by alkalis, organic solvents, common salts and sulphates.
- In repair and renovation work for historic buildings, preferably for interiors.
- Good refractory well cement up to 850°C, particularly with siliceous and aluminous aggregates.
- When modified with CaO (in addition to MgO), carbonates, phosphates and sulphates, Sorel cement makes a good plug-and-abandonment well cement with its negligible acid-insoluble residue.
- Used downhole in production zones and in water injection zones of wells to reduce brine losses during completion and workover (repair) operations.
- Potential for immobilising heavy metals from incinerator ash and thus improving the environment.

### **7.2. Disadvantages of Sorel Cements**

There are a number of serious disadvantageous properties of Sorel cement, which need to be understood and borne in mind to avoid wrong application in various areas of construction:

- The initially-formed magnesium chloride-hydroxide-hydrates have a significant water solubility and thus need protection against water intrusion for good long-term durability.
- The hardened Sorel cement can be prone to dimensional instability.
- Hardened Sorel cement may sometimes be brittle.
- Should not be utilised with iron or steel reinforcement or as a coating for structures containing such reinforcement, since hydrolysis can arise and release corrosive liquid solutions like hydrochloric acid HCl that cause deterioration.
- Plastering of external walls can be problematic should full water resistance not be obtained.
- Poor weather resistance without protection. (Such protection may include carbonation to form much less soluble hydrates).
- Lack of resistance to atmospheric agents.



Sorela można poprawić dodając nieorganiczne związki takie jak siarczany, boraks lub mieszaniny siarczanu wapniowego i krzemianów.

Można dodawać również związki organiczne, a więc żywice, mocznik melaminowy i formaldehydowy. Te dodatki opóźniają przyrost wytrzymałości lecz poprawiają odporność na wodę. Także pozytywnie oceniono dodatki siarczanów i fosforanów.

- Przykład niewłaściwego zastosowania cementu Sorela miał miejsce w zachodnim Londynie. OCM zastosowano jako estetyczne wyłożenie w dwóch tunelach drogowych stanowiących nowe dwie linie łączące autostradę M4 z terminalami 1, 2 i 3 lotniska Heathrow w Londynie. Niestety wyłożenie z OCM miało kontakt ze stalowym zbrojeniem w tych dwóch tunelach. To spowodowało zajście hydrolizy w ciągu szeregu miesięcy i powstanie kwasu solnego co pociągnęło za sobą poważne uszkodzenie wyłożenia tunelu. Prace naprawcze, które pociągnęły za sobą zamknięcie tych dwóch tuneli na długi okres, kosztowały 20 milionów funtów (ponad 30 milionów euro).

## 8. Wnioski

W tym artykule omówiono zaskakująco zróżnicowany obraz cementu Sorela (znanego także jako oksychlorokowy cement magnezowy) i przedstawiono jego podstawy naukowe i zakres zastosowania, w celu zwrócenia uwagi na bardzo interesujące i pożyteczne zastosowania tego materiału. Temat cementów Sorela jest nieco rozproszony w literaturze technicznej. Przedstawiono złożoność właściwego przygotowania tego powstającego in situ cementu specjalnego i chemię jego hydratacji obejmującą nakładające się reakcje chemiczne, prowadzące do utworzenia różnych hydratów tlenku magnezu i wodorochlorowęgla magnezu.

Przedyskutowano krótko zalety jego wykorzystania w pewnych dziedzinach w celu zwrócenia uwagi na występującą w tym zakresie różnorodność.

Również wady cementu Sorela powinny być dobrze zrozumiane i zostały naświetlone. Na przykład wadę hydratów wodorochlorów magnezu, którą stanowi rozpuszczalność w wodzie, można usunąć przeprowadzając karbonatyzację lub impregnację, z równoczesnym zastosowaniem odpowiednich kruszyw i wypełniaczy, otrzymując trwały produkt końcowy.

Główną wadą, na którą należy położyć nacisk jest niszcząca hydroliza powstająca gdy uwodnione chlorki wejdą w kontakt ze stalą zbrojeniową. Powoduje to powstanie kwasu solnego i pociąga za sobą zniszczenie cementu Sorela.

Tak więc cement Sorela ma wiele pożytecznych obszarów na rynku, które wymieniono i wiele podanych obszarów, w których nie należy stosować tego cementu. Bardzo ważne znaczenie ma przeprowadzenie wstępnych badań przed nowym zastosowaniem, aby gdy powstaną trwałe produkty mogły one być łatwo

- Poor freeze-thaw resistance.
- Encapsulation of toxic wastes containing heavy metals cannot be recommended until long-term stability and durability can be established.
- Ochres cannot be used for pigmenting Sorel cement, because they are based upon a hydrated peroxide of iron with clay which can interfere with the hydration process.

### 7.3. Some general points about Sorel Cements

- Sorel cements have a particular niche market and can be useful for various specialist applications.
- They have certain serious disadvantages, which need to be taken into account when considering their application for specific purposes, notably the slight but significant water solubility of the 3-phase and 5-phase hydrates and their lack of compatibility with iron or steel reinforcement (see below).
- Because of their very different nature, Sorel cements will not be proper competitors to Portland cements.
- Sorel cements have niche areas where they can be used and there are other areas where they should not be employed. Analogous comments could be said about high alumina cements (55), but there the analogy ends, because the actual properties and applications of these two very different types of cements are not technically comparable.
- An interesting review article by Kurdowski and Sorrentino (56) appeared in 1983, which provided an excellent summary of technical work undertaken in earlier years with Sorel and related cements. In particular, it was emphasised that the water resistance of MOC (Sorel cement) could be improved by addition of inorganic compounds such as sulphates, borax or mixtures of calcium sulphate or silicates. Alternatively, organic compounds like resins, melamine-urea and formaldehyde may be added. These additions slow down strength development, but also improve water resistance. Also discussed in a positive context here are sulphate and phosphate additions.
- An example of the misuse of Sorel cement arose some years ago in West London. MOC was applied as an aesthetic lining to the two road tunnels taking a new dual carriageway link road from the M4 motorway to the Terminals 1,2 and 3 at London Heathrow Airport. Unfortunately the MOC lining was in contact with steel reinforcement within the two tunnels. This led to hydrolysis taking place over several months with evolution of hydrochloric acid and consequent serious deterioration of the tunnel linings. Remedial action, which involved closure of the two tunnels for lengthy periods of time, cost more than £20 million (more than 30 million euros).

## 8. Conclusions

In this paper the surprisingly diverse scenario of Sorel cement (otherwise known as magnesium oxychloride cement) in its science and usage has been surveyed in order to raise awareness that

zastosowane w budownictwie. Odwrotnie, gdy wstępne badania nie wypadną dobrze dla produktu, aby było możliwe zmienić szczegółowy przepis w celu przekonania się czy można uzyskać użyteczny produkt dobierając inne proporcje wyjściowych materiałów i odpowiednich kruszyw lub wypełniaczy. Jeżeli nie uzyska się przydatnych, trwałych produktów, to wówczas lepiej odstąpić od pierwotnych założeń i wybrać nowe kierunki stwarzające potencjalne możliwości sukcesu. Cementy Sorela z dodatkiem pigmentów dają bardzo estetyczne efekty, gdy są zastosowane do wytwarzania dekoracyjnych materiałów, na przykład sztuczna kość słoniowa lub marmur.

Znacznie więcej doświadczeń trzeba będzie przeprowadzić w zakresie wytwarzania pojemników na odpady toksyczne, nim ustali się w jakim zakresie cementy Sorela mogą zostać korzystnie zastosowane w tym celu, z trwałością w długim okresie. Znaczna rozpuszczalność powstających w czasie hydratacji faz uwodnionych nie jest z pewnością korzystna, lecz zakres, w jakim kruszywa, wypełniacze i inne dodatki lub domieszki mogą zapobiegać tym niedobrym właściwościom można tylko ustalić w cierpliwych i długich doświadczeniach.

Możliwość opracowania normy europejskiej na cement Sorela powinna pociągnąć za sobą szersze badania tego szczególnego rodzaju cementu. Wcześniejsze normy powinny zostać wykorzystane jako podstawowy materiał dla rozpoczęcia opracowywania nowego, dobrego europejskiego opisu technicznego.

Trzeba podkreślić, że naukowcy i inżynierowie zajmujący się cementami Sorela powinni uzyskać pełne informacje, gdzie te cementy mogą być, a gdzie nie powinny być stosowane. W wątpliwych przypadkach, jak to już wspomniano, szerokie wstępne doświadczenia połączone z odpowiednimi badaniami trwałości powinny zostać wcześniej podjęte w przypadku każdego przewidywanego specjalnego zastosowania.

## Literatura / References

1. S. Sorel: Procédé pour la formation d'un ciment très-solide par l'action d'un chlorure sur l'oxyde de zinc. Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris 41, 784-785 (1855).
2. S. Sorel: Sur un nouveau ciment magnésien. Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris 65, 102-104 (1867).
3. W. Hinz: Silicat-Lexikon. VEB Akademie-Verlag, Berlin (1985).
4. Heidelberg Cement (website, 2005).
5. F.M. Lea: The Chemistry of Cement and Concrete, 3<sup>rd</sup> Edition, p. 17. Edward Arnold (Publishers) Ltd., London (1970).
6. A.D. Wilson and J.W. Nicholson: Acid-Base Cements: Their Biomedical and Industrial Applications. Cambridge University Press, Cambridge (1993).
7. British Standards Institution: BS 776: Part 2: 1972. Specification for Materials for Magnesium Oxychloride (Magnesite) Flooring. Part 2. Metric units. BSI, London (1972).
8. W.O. Robinson and W.H. Waggaman: Basic magnesium chlorides. Journal of Physical Chemistry 13, 673-678 (1909).

some very interesting and useful applications can be obtained with this material. The Sorel cement scene is widely scattered within the technical literature.

The complexities of adequate preparation of this *in situ* special cement and the hydration chemistry, which has involved overlapping (as opposed to sequential) chemical reactions producing various magnesium hydroxide chloride hydrates and magnesium hydroxide carbonate chloride hydrates, have been mentioned.

Advantageous uses in numerous niche areas have been briefly discussed in order to draw specific attention to the diversity that already exists.

The disadvantages of Sorel cement need to be clearly understood and have been highlighted. For instance, the disadvantages of the magnesium hydroxide chloride hydrates formed being water-soluble to some extent have commonly been overcome by carbonation and also impregnation with suitable aggregates and fillers to produce suitably durable end-products.

A major disadvantage that needs to be emphasised is the destructive hydrolysis that can arise when the chloride hydrates make contact with iron or steel reinforcement. This causes hydrochloric acid to be formed and hence causes deterioration of the Sorel cement.

Thus Sorel cement has many useful niche market areas which are listed, together with a number of areas where it is unwise to employ Sorel cement, which have also been set out. It is very important before producing a new application to pre-test the experiments being undertaken, so that where durable products are formed, they can be readily applied in construction. Conversely, if the pre-testing does not yield good, durable products, then it might be possible to change the particular recipe to see if useful products can be formed with different proportions of starting materials and/or suitable aggregates/fillers. If no useful durable products are obtained, then it is likely to be better to abandon the original premise and look to new avenues for potential or actual success. Pigmented Sorel cements have good aesthetic effects when used for the production of decorative products, like artificial ivory and marble for instance.

Much more work needs to be accomplished in the area of toxic waste encapsulation, before it can be established to what extent Sorel cements can be usefully employed in this area with long term durability for 'fixing' the waste. The appreciable solubility of the normal hydrates during hydration is certainly not helpful, but the extent to which aggregates, fillers and other additives or admixtures can prevent such unwanted behaviour can only reliably be obtained by patient experimentation over a long time period.

The possibility of a European standard being developed for Sorel cement should stimulate more research into this particular type of cement. Previous standards should be able to be utilised as a reference basis for initiating the development of a new, useful European specification.

9. C.R. Bury and E.R.H. Davies: System magnesium oxide-magnesium chloride-water. *Journal of the Chemical Society (London)* 2008-2015 (1932).
10. L. Walter-Lévy and P.M. deWolff: Contribution à l'étude du ciment Sorel. *Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris* **229**, 1077-1079 (1949).
11. P.M. deWolff and L. Walter-Lévy: Structures et formulaires des constituants du ciment Sorel. *Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris* **229**, 1232-1234 (1949).
12. L. Walter-Lévy and Y. Bianco: Action de magnésium sur une solution de chlorure de magnésium à 100°. *Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris* **232**, 730-732 (1951).
13. E.S. Newman, J.V. Gilfrich and L.S. Wells: Heat generation in the setting of magnesium oxychloride cements. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **49** (6), 377-383 (1952).
14. P.M. deWolff and L. Walter-Lévy: Crystal structure of  $Mg_2(OH)_3(Cl,Br)4H_2O$ . *Acta Crystallographica* **6** (1), 140-144 (1953).
15. Y. Bianco: Chlorures et bromures basiques de magnésium. *Annales de Chimie (Paris)*, **3** (3), 370-404 (1958).
16. L. Walter-Lévy: Chlorocarbonate neutre de magnésium. *Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris* **205**, 1405-1407 (1937).
17. L. Walter-Lévy: Contribution de l'étude des halogénocarbonates de magnésium. *Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris* **206**, 1898-2000 (1938).
18. T. Demediuk, W.F. Cole and H.V. Hueber: Studies on magnesium and calcium oxychlorides. *Australian Journal of Chemistry* **8**, 215-233 (1955).
19. W.F. Cole and T. Demediuk: X-ray, thermal and dehydration studies on magnesium oxychlorides. *Australian Journal of Chemistry* **8**, 234-251 (1955).
20. T. Demediuk and W.F. Cole: A study of magnesium oxysulphates. *Australian Journal of Chemistry* **10**, 287-294 (1957).
21. C.A. Sorrell and C.R. Armstrong: Reactions and equilibria in magnesium oxychloride cements. *Journal of the American Ceramic Society* **59** (1/2), 51-54 (1976).
22. L. Urwongse and C.A. Sorrell: The system  $MgO-MgCl_2-H_2O$  at 23°C. *Journal of the American Ceramic Society* **63** (9/10), 501-504 (1980).
23. B. Tooper and L. Cartz: Structure and formation of magnesium oxychloride Sorel cements. *Nature (London)* **211**, 64-65 (1966).
24. V. Rogic and B. Matkovic: Phases in magnesium oxychloride cement (in Serbo-Croat). *Cement (Zagreb)* **16** (2), 61-69 (1972).
25. B. Matkovic and J.F. Young: Microstructure of magnesium oxychloride cements. *Nature Physical Science* **246**, 79-80 (1973).
26. B. Matkovic, S. Popovic, V. Rogic, T. Zunic and J.F. Young: Reaction products in magnesium oxychloride cement pastes. System  $MgO-MgCl_2-H_2O$ . *Journal of the American Ceramic Society* **60** (11/12), 504-507 (1977).
27. B.I. Smirnov, E.S. Solov'eva and E.E. Segalova: Chemical reaction of magnesium oxide with magnesium chloride solutions of various concentrations (in Russian). *Zhurnal Prikladnoi Khimii* **40** (3), 505-515 (1967).
28. E.S. Solov'eva, B.I. Smirnov, E.E. Segalova and P.A. Rehbinder: Physicochemical features of hardening of magnesium oxychloride cement. Kinetics of formation of dispersed hardening structures on interaction of magnesium oxide with magnesium chloride in aqueous medium (in Russian). *Kolloidny Zhurnal* **30** (5), 754-760 (1968).
29. B.I. Smirnov, E.S. Solov'eva, E.E. Segalova and P.A. Rehbinder: Physicochemical features of hardening of magnesium oxychloride cement. Effect of the crystallisation conditions of magnesium oxychlorides on the kinetics of formation of dispersed hardening structures (in Russian). *Kolloidny Zhurnal* **31** (3), 440-445 (1969).
30. J.J. Beaudoin and V.S. Ramachandran: Strength development in magnesium oxychloride cement. *Cement and Concrete Research* **5** (6), 617-630 (1975).
31. P.J. Sereda, R.F. Feldman and V.S. Ramachandran: Structure formation and development in hardened cement pastes, Sub-Theme VI-1, 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, 1980. Editions Septima, Paris (1980).
32. V.S. Ramachandran, R.F. Feldman and J.J. Beaudoin: 'Concrete Science – Treatise on Current Research'. Heyden & Son Ltd, London (1981).
33. J.J. Beaudoin, V.S. Ramachandran and R.F. Feldman: Impregnation of magnesium oxychloride cement with sulphur. *Ceramic Bulletin* **56**, 424-427 (1977).
34. J. Bensted: Special cements, in 'Lea's Chemistry of Cement and Concrete', 4<sup>th</sup> Edition. (Editor: P.C. Hewlett), pp. 779-835. Arnold Publishers, London (1998).
35. J. Bensted: Cement science – Is it simple?/Czy nauka o cemencie jest nauką prostą? *Cement-Wapno-Beton* **6/68**, No.1, 6-19 (2001).
36. W. Kurdowski, C.M. George and F.P. Sorrentino: Special cements. 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 22-27 September 1986. Volume 1, Theme 3, Sub-Theme 3.3 – Special cements. Calcium aluminate and non-silicate cements, pp. 292-318. FINEP, Rio de Janeiro (1986).
37. D. Ménétrier-Sorrentino, P. Barret and S. Saqout: Investigations on the system  $MgO - MgCl_2 - H_2O$  and hydration of Sorel cement. 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 22-27 September 1986. Volume 4, Theme 3, Sub-Theme 3.3, Communications, pp. 339-343. FINEP, Rio de Janeiro (1986).
38. D. Ménétrier-Sorrentino: Rapport DGRST, Matériaux P.079, 81 P 0630: Recherche du contrôle de la tenue aux intempéries d'un matériau composite fibres de verre – Ciment à l'oxychlorure de magnésium (1984).
39. P. Maravelaki and G. Moraitou: Sorel's cement mortars – Decay susceptibility and effect on Pentelic marble. *Cement and Concrete Research* **29**, 1929-1935 (1999).
40. C. Zhang and D. Deng: Research on the water resistance of magnesium oxychloride cement and its improvement (in Chinese). *Gui Suan Yan Xue Bao* **23** (6), 673-679 (1995).
41. C. Zhang and D. Deng: Research on evaluation indexes of the water resistance of magnesium oxychloride cement (in Chinese). *Xin Xing Jian Zhu Cai Liao* **22** (2), 11-14 (1995).

42. D. Deng and C. Zhang: The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement. *Cement and Concrete Research* **29**, 1365-1371 (1999).
43. D. Deng: The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement. *Cement and Concrete Research* **33**, 1311-1317 (2003).
44. F.C. Harper: L'effet de la température de calcination sur les propriétés de l'oxyde de magnésium préparé au départ de carbonate basique de magnésium. *Comptes Rendus du 27ème Congrès International de la Chimie Industrielle (Bruxelles) Vol. III*, 45-48 (1954).
45. F.C. Harper: Effect of calcination temperature on the properties of magnesium oxides for use in magnesium oxychloride cements. *Journal of Applied Chemistry* **17**, 5-10 (1967).
46. J. Bensted: A review of novel cements with potential for use in oilwell cementing. *Royal Society of Chemistry Special Publication* **67**, 38-56 (1988).
47. I.G. Vereshchaka, E.V. Kondrashchenko, A.S. Seryakov, S.G. Mihailenko, N.N. Kruglitskii and M.V. Grozev: Experiment involving magnesia oilwell cement (*in Russian*). *Tsement (St. Petersburg)* No.10, 10-11 (1984).
48. H. Barthel: Composition and process for strengthening and sealing geological formations and strata in mining and deep drilling. U.S. Patent 3,816,148 (1974).
49. K.-H. Arens and M. Akstinat: Verbesserung der Ringraumzementation in tiefen und übertiefen Bohrungen. Teil 2: Tiefbohrzemente und Additive. Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT), Forschungsbericht BMFT-FB-T 82-112: Technologische Forschung und Entwicklung – Nichtnukleare Energietechnik. Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik GmbH, Karlsruhe (1982).
50. R.E. Sweatman and W.C. Scoggins: Acid-soluble magnesia cement: new applications in completion and workover operations. 63<sup>rd</sup> Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Houston, Texas, 2-5 October 1988. SPE Paper 18031, pp. 137-152. Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (1988).
51. J. Bensted: Nuovi cementi: Cementi Sorel e cementi chimici affini./ Novel cements: Sorel and related chemical cements. *Il Cemento* **86**, 217-228 (1989).
52. S. Macakova, M.T. Hepworth, N. Pliesokova, J. Hatala and F. Siska: Immobilisation of heavy metals from MSW (municipal solid waste) incineration ash via use of Sorel cement. *Journal of Solid Waste Technology and Management* **24**, No.1 (February 1997).
53. M. Nehdi and A.A. Khan: Cementitious composites containing recycled tyre rubber – an overview of engineering properties and potential applications. *Cement, Concrete and Aggregates* **23**, No.1 (June 2001).
54. J. Bensted: Cementy wiertnicze. Czesc 3. Plasticzne mieszanki cementu wiertniczego o zwiekszonej trwalosci dlugookresowej./Oilwell cements. Part 3. Ductile oilwell cement compositions for better long term durability. *Cement-Wapno-Beton* **10/72**, 13-32 (2005).
55. J. Bensted: Scientific aspects of high alumina cement./Naukowe aspekty cementów glinowych. *Cement-Wapno-Beton* **9/71**, 109-133 (2004).
56. W. Kurdowski and F. Sorrentino: Special cements, in 'Structure and Performance of Cements', 1<sup>st</sup> Edition, (Editor: P. Barnes), pp. 471-554. Applied Science Publishers, London and New York (1983).



## INSTYTUT MINERALNYCH MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH ODDZIAŁ W KRAKOWIE

30-969 KRAKÓW 28, ul. Cementowa 1, skr. poczt. 56

Sekretariat: (012) 683 79 77 00, Fax: (012) 683 79 01

<http://www.immb.com.pl> [immb@immb.com.pl](mailto:immb@immb.com.pl)

### Zakład Doświadczalny Urządzeń i Technologii

#### Produkcja mieszanek szybkoztwardniejących i niskoskurczowych M-38

#### Produkcja spoiw specjalnych

- cement romański
- cement Sorela
- cement ekspansywny
- cement bezskurczowy
- specjalna mieszanka gipsowa

#### Produkcja preparatów gruntujących i modyfikujących

#### Produkcja aparatury kontrolno - pomiarowej

- do badań cementu wg serii norm PN-EN 196
- do badań gipsu wg PN-EN 13279-2
- do badań wapna wg PN-EN 459-2
- do badań zapraw wg serii norm PN-EN 1015
- do badań betonów i domieszek
- do badań kruszyw

Świadczymy usługi w zakresie przeróbki mechanicznej (mielenie, kruszenie, suszenie, wypalanie) surowców mineralnych, klinkieru cementowego, wapna, gipsu, kamienia wapiennego, żużla.