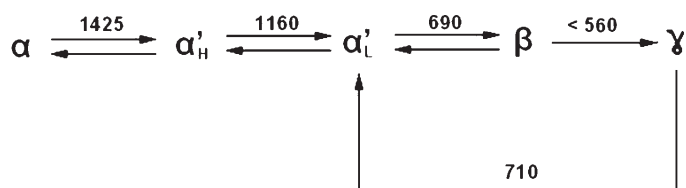


## Wpływ stabilizatorów na hydratację $\beta$ - $C_2S$

### Effect of stabilizers on $\beta$ - $C_2S$ hydration

#### 1. Wprowadzenie

Krzemian dwuwapniowy, występujący zazwyczaj jako  $\beta$ - $C_2S$ , odgrywa istotną rolę w kształtowaniu cech użytkowych cementów portlandzkich w późnych okresach ich twardnienia, stanowi również składnik szeregu typów cementów specjalnych (1,2). Tworzy pięć odmian polimorficznych, spośród których cztery odmiany:  $\alpha$ -,  $\alpha'_H$ -,  $\alpha'_L$ - i  $\gamma$ - $C_2S$  posiadają w warunkach normalnego ciśnienia rzeczywiste zakresy trwałości termodynamicznej, natomiast odmiana  $\beta$ - $C_2S$  jest odmianą metatrwałą. Schemat przemian polimorficznych krzemianu dwuwapniowego przedstawiono na rysunku 1.



Rys.1. Schemat przemian polimorficznych krzemianu dwuwapniowego (3)

Fig. 1. Polymorphic transitions of dicalcium silicate (3)

Zapewnienie trwałości  $\beta$ - $C_2S$  w temperaturze pokojowej stanowi ważny czynnik warunkujący dobrą jakość klinkieru portlandzkiego. Można ją osiągnąć poprzez wprowadzenie do krzemianu dwuwapniowego obcych jonów – stabilizatorów ( $B^{3+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $As^{5+}$  lub  $Cr^{6+}$ ) oraz w wyniku syntezy  $C_2S$  prowadzonej w dostatecznie niskiej temperaturze lub wielokrotne powtarzanie cykli ogrzewanie-proszków  $C_2S$  w określonych temperaturach i ich chłodzenie. Uzyskanie małych kryształów  $\beta$ - $C_2S$  zmniejsza prawdopodobieństwo nukleacji zarodków  $\gamma$ - $C_2S$  i ogranicza możliwości ich rozrostu, prowadząc do stabilizacji  $\beta$ - $C_2S$ . Powstanie dużych kryształów  $\beta$ - $C_2S$  stwarza dogodne warunki dla przemiany  $\beta$ - $C_2S \rightarrow \gamma$ - $C_2S$ . Obszerne zestawienie stabilizatorów, które zastosowano do uzyskania  $\beta$ - $C_2S$  zawiera monografia Kurdowskiego (4), natomiast warunki obróbki termicznej zapewniające uzyskanie względnie trwałej w normalnych warunkach odmiany  $\beta$ - $C_2S$  opisano w pracy (5).

Dotychczas nie udało się wyjaśnić w pełni mechanizmów stabilizacji. Wydaje się, że stabilizatory  $\beta$ - $C_2S$  powodują wzrost

#### 1. Introduction

Dicalcium silicate, occurring generally as  $\beta$ - $C_2S$ , has a serious impact on cement properties at later ages of hardening. This phase is a constituent of several special cement materials (1, 2). There are five dicalcium silicate polymorphs; among them the  $\alpha$ -,  $\alpha'_H$ -,  $\alpha'_L$ - and  $\gamma$ - $C_2S$  are thermodynamically stable in the appropriate temperature range at ambient pressure, while the  $\beta$ - $C_2S$  phase is metastable. The sequence of dicalcium silicate polymorphic transitions is shown in Fig. 1.

The stability of  $\beta$ - $C_2S$  at room temperature is very important for the quality of Portland cement clinker. This can be achieved by the incorporation of some foreign ions - stabilizers, such as  $B^{3+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $As^{5+}$  or  $Cr^{6+}$  to the dicalcium silicate structure, as well as by the low temperature synthesis or repeated  $C_2S$  heating – cooling cycles. The probability of  $\gamma$ - $C_2S$  nucleation and further crystal growth in the very small  $\beta$ - $C_2S$  crystals thus produced decreases, resulting in the  $\beta$ - $C_2S$  stabilization. The formation of large  $\beta$ - $C_2S$  crystals promotes, in turn, the  $C_2S \rightarrow \gamma$ - $C_2S$  transition. The  $\beta$ - $C_2S$  stabilizers are discussed in the comprehensive study by Kurdowski (4); in the other work (5) the stabilization of  $\beta$ - $C_2S$  polymorph as a function of thermal treatment conditions is highlighted.

The mechanism of dicalcium silicate stabilization has not been yet fully explained. It seems that the stabilizers provoke the rise of structural imperfections and therefore the  $C_2S$  structure becomes highly disordered. This gives the similar effect as the rise of lattice vibrations amplitude with temperature and hampers, as a consequence, the  $\gamma$ - $C_2S$  nucleation rate and further growth of nuclei. The relationship between the effectiveness of stabilizers and their oxidation number (6) seems to indicate more complex stabilization mechanism. An original approach to the  $\beta$ - $C_2S$  stabilization was presented by Handke and Ptak (7), who proved the formation of fairly small, randomly oriented anion domains with the foreign ions concentrated on their boundaries; these domains should contribute to the  $\beta$ - $C_2S$  stabilization at ambient temperature. The stabilizing effect is bound structurally to the differences between the anion and cation sub-lattice changes occurring on transitions.

The studies reported in this work focused on the effect of the  $\beta$ - $C_2S$  stabilization method upon the  $\beta$ - $C_2S$  hydraulic activity, at

koncentracji defektów w strukturze  $C_2S$ , zwiększając stopień jej nieuporządkowana. Daje to podobny efekt jak zwiększenie amplitudy drgań elementów struktury, spowodowane wzrostem temperatury i skutkuje ograniczeniem liczby tworzących się zarodków  $\gamma-C_2S$  oraz zahamowaniem ich wzrostu. Zależność intensywności działania stabilizatorów od ich stopnia utlenienia (6), wskazuje jednak na bardziej złożony mechanizm stabilizacji. Interesujący opis mechanizmu stabilizacji  $\beta-C_2S$  przedstawili Handke i Ptak (7), którzy podkreślając różnice w zmianach symetrii podsieci anionowej i kationowej zaznaczające się podczas przemian polimorficznych  $C_2S$  wykazali, utworzenie dostatecznie małych, odmiennie zorientowanych w przestrzeni domen anionowych, na granicach których może nastąpić koncentracja obcych jonów, jest wystarczającym warunkiem do zapewnienia stabilizacji  $\beta-C_2S$  w warunkach normalnych.

W pracy starano się odpowiedzieć na pytanie jak na aktywność hydrauliczną  $\beta-C_2S$  wpłyną warunki, w jakich dokonano jej stabilizacji, przy założeniu, że do syntezy  $\beta-C_2S$  użyte będą materiały zbliżone do surowców stosowanych w warunkach przemysłowych, a zatem mieszaniny, których podstawowymi składnikami są  $CaCO_3$  i  $SiO_2$ .

## 2. Czynniki kształtujące postęp hydratacji $\beta-C_2S$

Kinetyka reakcji zachodzących w układzie  $\beta-C_2S-H_2O$ , rodzaj produktów oraz wykształcenie ich struktur i ich morfologia, uzależnione są od warunków prowadzenia hydratacji (temperatura, ciśnienie, stosunek  $l/s$ , sposób mieszania reagentów), uziarnienia  $\beta-C_2S$  oraz od „czynników strukturalnych”, zależnych od obróbki termicznej i warunków, w jakich dokonano stabilizacji  $\beta-C_2S$ .

Produktami reakcji  $\beta-C_2S$  z wodą w temperaturze  $< 100^\circ C$  są niemal amorficzne  $C-S-H$  oraz  $Ca(OH)_2$ . Wzrost temperatury w zakresie  $0-100^\circ C$  powoduje w zaczynach  $\beta-C_2S$  o tym samym  $l/s$  niewielkie zwiększenie stosunku molowego  $Ca:Si$  w  $C-S-H$  oraz nieznaczny wzrost średniego stopnia polikondensacji anionów krzemotlenowych. Obserwuje się też pewne obniżenie w  $C-S-H$  stosunku molowego  $H_2O:SiO_2$  (8). Wzrost temperatury zwiększa szybkość hydratacji  $\beta-C_2S$ . Podwyższenie temperatury hydratacji  $> 100^\circ C$  prowadzi do stopniowego zaniku  $C-S-H$  oraz  $Ca(OH)_2$  i narastania w zaczynach zawartości „ $\alpha-C_2S$  hydratu”. Całkowita hydratacja bardzo aktywnego  $\beta-C_2S$ , otrzymanego w wyniku termicznego rozkładu hillebrandytu następuje w  $25^\circ C$  po 14 dniach, gdy  $l/s = 1$  lub po 28 dniach, gdy reakcja ortokrzemianu wapnia z wodą przebiegała w zaczynie o stosunku  $l/s = 0,5$  (9). Wpływ temperatury na procesy zachodzące w układzie  $\beta-C_2S-H_2O$  był również przedmiotem pracy (10), której autorzy prowadzili hydratację  $\beta-C_2S$  w zawieszynie wodnej ( $l/s = 20$ ). Poniżej  $80^\circ C$  reakcja przebiegała powoli, a obok  $C-S-H$  i  $Ca(OH)_2$ , nawet po dłuższych okresach czasu, obserwowano relikty  $\beta-C_2S$ . Wzrost temperatury hydratacji do  $80^\circ C$  doprowadził po 24 godzinach do całkowitego zaniku  $\beta-C_2S$ . Produktami hydratacji  $\beta-C_2S$  w tych warunkach pozostawały jednak nadal  $Ca(OH)_2$  i niemal bezpostaciowe  $C-S-H$ . Wzrost temperatury do  $130^\circ C$  spowodował utworzenie się krysta-

assumption that the synthesis was done basing on the  $CaCO_3$  and  $SiO_2$  mixture; these components are present in the industrial raw meal.

## 2. Factors affecting $\beta-C_2S$ hydration

The kinetics of reactions occurring in the  $\beta-C_2S - H_2O$  system, type of products, their structure and morphology are strongly dependent upon the conditions, such as temperature, pressure,  $l/s$  ratio, homogenization, as well as upon the  $\beta-C_2S$  fineness and some „structural factors”, being the consequence of thermal treatment and stabilization procedure.

The nearly amorphous  $C-S-H$  and  $Ca(OH)_2$  are the  $\beta-C_2S$  hydration products at temperatures  $< 100^\circ C$ . As the temperature rises in the range  $0-100^\circ C$ , the  $C/S$  molar ratio, as well as the silicate anions mean condensation degree slightly increase in the pastes produced at the same  $l/s$  ratio. Some lowering of the  $H_2O:SiO_2$  ratio in  $C-S-H$  is also observed (8). At higher temperature the  $\beta-C_2S$  hydration rate increases. Above  $100^\circ C$  the  $C-S-H$  and  $Ca(OH)_2$  are reduced and simultaneously the „ $\alpha-C_2S$  hydrate” appears. The full hydration of very active  $\beta-C_2S$  produced by thermal decomposition of hillebrandite takes place at  $25^\circ C$  after 14-day maturing in the paste with  $l/s = 1$ . When the reaction occurs in the paste with  $l/s = 0.5$ , it takes 28 days (9). The effect of temperature on  $\beta-C_2S$  hydration was studied in the other work (10), on the suspensions with  $l/s = 20$ . The reaction occurred slowly below  $80^\circ C$  and after longer periods of time the  $\beta-C_2S$  relics were observed, apart from  $C-S-H$  and  $Ca(OH)_2$ . At  $80^\circ C$  the  $\beta-C_2S$  disappeared after 24h, however, only the nearly amorphous  $C-S-H$  and  $Ca(OH)_2$  were present in the hydration products. At temperature up to  $130^\circ C$  the crystalline forms of  $\alpha-C_2SH$  were detected. This phase was the only product formed at  $150^\circ C$  after 24 h reaction with water.

The hydration rate increases with  $\beta-C_2S$  specific surface. According to Kantro and Weise (11), the rate of  $\beta-C_2S$  hydration becomes two times higher as the Blaine specific surface increases from  $0.25 m^2/g$  to  $0.8 m^2/g$ . Fuji and Kondo (12) studied the hydration of fine-grained  $\beta-C_2S$  ( $\leq 3\mu m$ ) and found that the process was completed after 90 days. Roy and Oyefesobi (13) revealed that the hydration rate of  $\beta-C_2S$  with Blaine specific surface  $4 m^2/g$  was about ten times higher than the hydration rate of  $\beta-C_2S$  ground to the specific surface  $0.3 m^2/g$ .

There are no many published reports dealing with the effect of stabilizer on the  $\beta-C_2S$  hydration rate. The difference between the different percentage of foreign ions containing dicalcium silicates, as the  $\beta-C_2S$  hydration rate was concerned, was firstly reported by Funk (14). However, this author did not explain the reasons. Fierens and Tirlocq (15) confirmed these results and found that the  $\beta-C_2S$  hydration rate was strongly bound to the type and amount of stabilizer. Pritts and Daugherty (16) basing upon the studies of reaction with water of  $\beta-C_2S$  stabilized with  $V^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $B^{3+}$  and  $S^{6+}$ , suggested that the rate of hydration became higher with  $C/r$  ratio, where  $C$  was the oxidation number of stabilizing agent and  $r$  – the

licznych form  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH. Hydrat ten po 24 godzinach prowadzenia procesu w 150°C stanowił w badanym układzie jedyny produkt reakcji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S z wodą.

Wzrost powierzchni właściwej, zwiększa szybkość reakcji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S z wodą. Kantro i Weise (11) wykazali, że zwiększenie powierzchni właściwej  $\beta$ -C<sub>2</sub>S oznaczonej metodą Blaine'a z 0,25 m<sup>2</sup>/g do 0,8 m<sup>2</sup>/g powoduje niemal dwukrotny wzrost szybkości hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S w jej początkowym okresie. Fujii i Kondo (12) badali hydratację  $\beta$ -C<sub>2</sub>S o uziarnieniu  $\leq 3\mu\text{m}$  i stwierdzili, że zachodzi ona w pełni w okresie 90 dni. Roy i Oyefesobi (13) wykazali, że szybkość hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S o powierzchni właściwej 4 m<sup>2</sup>/g jest około 10 razy większa niż  $\beta$ -C<sub>2</sub>S zmielonego do powierzchni właściwej 0,3 m<sup>2</sup>/g (wg Blaine'a).

Badania zależności szybkości hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S od rodzaju użytego stabilizatora stanowiły przedmiot stosunkowo niewielkiej liczby publikacji. Na różnice szybkości reakcji z wodą ortokrzemianu wapnia zawierającego różne ilości obcych jonów zwrócił uwagę już Funk (14), nie wyjaśniając jednak przyczyn obserwowanych różnic. Fierens i Tirlocq (15) potwierdzili obserwacje Funka (14) i wykazali, że szybkość hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S uzależniona jest od rodzaju stabilizatora oraz od jego zawartości w  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Pritts i Daugherty (16) opierając się na wynikach badań hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S stabilizowanego jonami: V<sup>5+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, B<sup>3+</sup> i S<sup>6+</sup> sugerowali, że szybkość hydratacji krzemianu dwuwapniowego wzrasta wraz z obniżeniem stosunku C/r, gdzie C oznacza stopień utlenienia stabilizatora, natomiast r jest jego promieniem jonowym. Zgodnie z tymi sugestiami, najszybciej z wodą reagował  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, do struktury którego wprowadzono kationy V<sup>5+</sup> (C/r = 8,5), najwolniej zaś  $\beta$ -C<sub>2</sub>S zawierający jony siarki S<sup>6+</sup> (C/r = 20,0). Parkash i Mehta (17) wykazali, że obecność jonów Cr<sup>3+</sup> w układzie  $\beta$ -C<sub>2</sub>S–H<sub>2</sub>O opóźnia hydratację krzemianu dwuwapniowego. Cussino, Montanaro i Negro (18) stwierdzili, że obecność wanadu w strukturach minerałów klinkierowych opóźnia ich reakcje z wodą. Z kolei, obserwowany wzrost wytrzymałości cementów zawierających bar pozwala przypuszczać, że wprowadzenie do  $\beta$ -C<sub>2</sub>S określonych ilości Ba<sup>2+</sup> może przyspieszyć jego hydratację (19).

Stosunkowo dużo uwagi poświęcono ocenie wpływu, jaki na hydratację  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, wywierają jony P<sup>5+</sup>, jednak wnioski różnią się znacznie (20,21). Moudilou (22) sugeruje, że w temperaturze 60°C belit obecny w klinkierze zawierającym 0,70% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, szybciej ulega hydratacji, niż belit w klinkierze o zawartości 0,14% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. W temperaturze 20°C szybciej z wodą reagował natomiast belit stanowiący składnik klinkieru portlandzkiego o mniejszej zawartości P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Autor (22) przypuszcza, że przyczyną „aktywacji” w wyższej temperaturze belitu zawierającego większą ilość fosforu jest wytrącanie się podczas reakcji z wodą hydroksyapatytu, który wiążąc wodorotlenek wapnia, przyspiesza reakcje zachodzące w układzie  $\beta$ -C<sub>2</sub>S–H<sub>2</sub>O.

### 3. Część doświadczalna

Badania hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S wykonane zostały na próbkach zawierających 0,5% molowego: As<sup>5+</sup>, B<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, P<sup>5+</sup>, V<sup>5+</sup> oraz na prób-

ionic radius. Therefore the hydration occurred with the highest rate in the V<sup>5+</sup> (C/r = 8.5) stabilized  $\beta$ -C<sub>2</sub>S paste; the hydration of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S with S<sup>6+</sup> (C/r = 20.0) was the slowest. Parkash and Mehta (17) found that the presence of Cr<sup>3+</sup> in the  $\beta$ -C<sub>2</sub>S–H<sub>2</sub>O system slowed down the reaction with water. Cussino, Montanaro and Negro (18) observed the decelerating effect of vanadium built up to the clinker minerals structure. The strength increase in Ba containing cements allows to conclude that some amount of Ba<sup>2+</sup> introduced to structure improves the  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration process (19).

More attention was paid to the evaluation of the P<sup>5+</sup> effect on  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration; however the conclusions differ significantly (20, 21). Moudilou (22) observed the acceleration of belite hydration process at 60°C in case of the 0.70% wt. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> containing clinker, while the hydration of belite in 0.14% wt. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> containing clinker was slower. At 20°C the hydration of belite in the clinker with lower P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content was better. There is a suggestion (22) that the “activation” of belite with higher P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content at higher temperature is the consequence of hydroxyapatite precipitation; therefore the calcium hydroxide is consumed and the reactions in the system  $\beta$ -C<sub>2</sub>S–H<sub>2</sub>O are accelerated.

### 3. Experimental

The studies of the  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration were carried out on the samples with 0.5% (by mole) As<sup>5+</sup>, B<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, P<sup>5+</sup>, V<sup>5+</sup>, as well as on the  $\beta$ -C<sub>2</sub>S samples produced by “thermal stabilization”. This was done by five times repeated cycles of C<sub>2</sub>S heating at 900°C and subsequent cooling to the room temperature. The hydration was followed at 20 ± 2°C in the pastes produced at l/s = 0.5. The Blaine specific surface of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S was 4400–4700 cm<sup>2</sup>/g. The XRD studies in the samples with stabilizers showed no other phases than  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, while in the material stabilized by thermal treatment the  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S content was below 3%. The hydration degree was determined by XRD with internal standard; the intensity of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S peak corresponding to the angle 41.22° 2 $\theta$  CuK $\alpha$ . The hydration degree was calculated as follows:

$$SH = \frac{I_0 - I_t}{I_0} \cdot 100$$

where: SH –  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration degree after time t, in %,

I<sub>0</sub> – intensity of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S analytical peak at t = 0,

I<sub>t</sub> – intensity of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S analytical peak at t = t.

The results are shown in Fig. 2.

As it has been found the  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration rate was the highest in the  $\beta$ -C<sub>2</sub>S stabilized by thermal treatment. The sequence of hydration activity vs. stabilizer used is as follows: Cr<sup>6+</sup>, B<sup>3+</sup>, V<sup>5+</sup>, As<sup>5+</sup> and P<sup>5+</sup> (0.5% by mole). In Table 1 the hydration degree of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S after 14, 28, 90-day hydration are presented.

The effect of particular stabilizing agents on the  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration progress was also evaluated. The  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration degree as a function of Cr<sup>6+</sup> and P<sup>5+</sup> content vs. hydration time is plotted as Fig. 3.

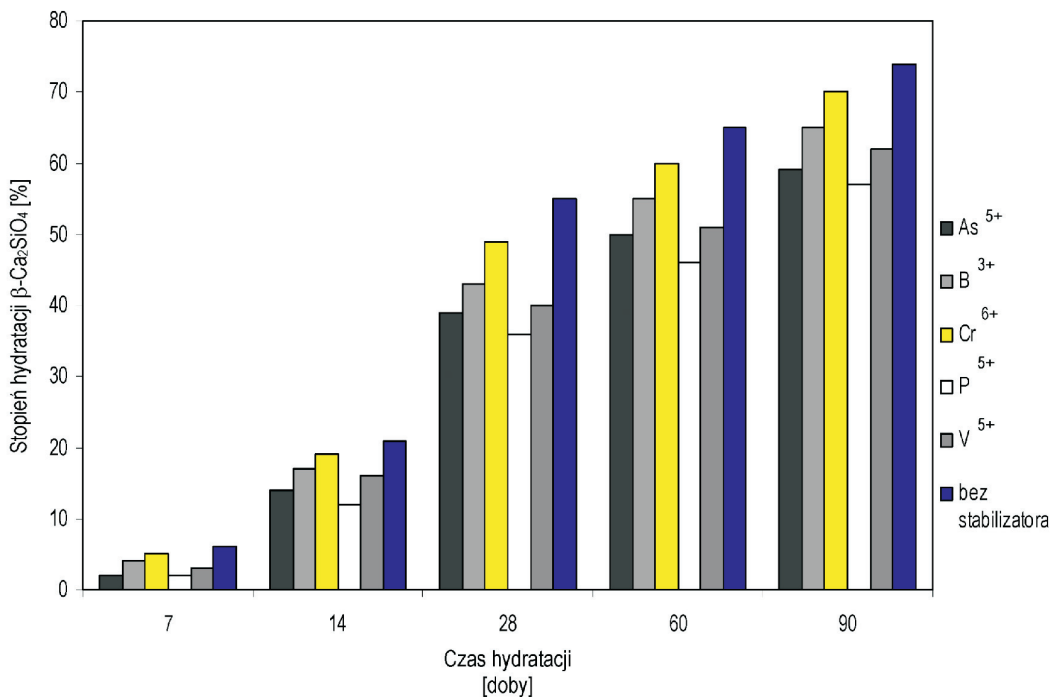
kach  $\beta$ -C<sub>2</sub>S uzyskanych w wyniku „stabilizacji termicznej” dokonanej poprzez pięciokrotne powtórzenie wygrzewania C<sub>2</sub>S w 900°C i chłodzenia go do temperatury pokojowej. Hydratację prowadzono w temperaturze 20 ± 2°C w zaczynach o stosunku l/s = 0,5. Powierzchnia właściwa  $\beta$ -C<sub>2</sub>S wynosiła 4400–4700 cm<sup>2</sup>/g (wg Blaine’a). Badania XRD wykazały, że w preparatach wyjściowych zawierających stabilizatory nie występują inne fazy niż  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, zaś preparaty  $\beta$ -C<sub>2</sub>S stabilizowane termicznie zawierają < 3%  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Stopień hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S oznaczano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (metoda wzorca zewnętrznego) poprzez pomiar zmian intensywności refleksu  $\beta$ -C<sub>2</sub>S odpowiadającego kątowi ugięcia 41,22° 2 $\theta$  CuK $\alpha$ . Stopień hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S obliczano następująco:

$$SH = \frac{I_0 - I_t}{I_0} \cdot 100$$

gdzie: SH – stopień hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S po czasie t, wyrażony w %,  
 I<sub>0</sub> – intensywność refleksu analitycznego  $\beta$ -C<sub>2</sub>S w chwili rozpoczęcia hydratacji,  
 I<sub>t</sub> – intensywność refleksu analitycznego  $\beta$ -C<sub>2</sub>S po czasie t.

Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 2.

Badania wykazały, że najszybciej z wodą reaguje  $\beta$ -C<sub>2</sub>S ustabilizowany w wyniku odpowiednio przeprowadzonej obróbki termicznej, a następnie w kolejności:  $\beta$ -C<sub>2</sub>S zawierający 0,5% mol.: Cr<sup>6+</sup>, B<sup>3+</sup>, V<sup>5+</sup>, As<sup>5+</sup> i P<sup>5+</sup>. W tabelicy 1, podano stopnie hydratacji preparatów  $\beta$ -C<sub>2</sub>S po 14, 28 i 90 dniach trwania procesu.



Rys. 2. Wpływu rodzaju użytego stabilizatora na hydratację  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Hydratację prowadzono w temperaturze 20°C w zaczynie o l/s = 0,5

Fig. 2. Effect of stabilizer on the  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration. Hydration at 20°C; l/s = 0,5

Tablica 1 / Table 1

ZALEŻNOŚĆ STOPNIA HYDRATACJI  $\beta$ -C<sub>2</sub>S OD RODZAJU STABILIZATORA

$\beta$ -C<sub>2</sub>S HYDRATION DEGREE AS A FUNCTION OF STABILIZER

Czas Hydratacji, doby Time, days	Stopień hydratacji $\beta$ -C <sub>2</sub> S, % mas./ $\beta$ -C <sub>2</sub> S hydration degree, %					
	As <sup>5+</sup>	B <sup>3+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	P <sup>5+</sup>	V <sup>5+</sup>	Stabilizacja termiczna Thermal stabilization
14	14	17	19	12	16	21
28	39	43	49	36	40	55
90	59	65	70	57	62	74

In Table 2 the  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration degree as a function of Cr<sup>6+</sup> and P<sup>5+</sup> in C<sub>2</sub>S different contents, 0.3% to 0.7% (by mole) respectively.

Remarks:

- The values in columns 4 and 8 are the differences between the values given in columns 2 and 3, as well as 6 and 7 respectively.
- The values in columns 5 are calculated as follows: (100 $\Delta_{bw}$ ) divided by the value given in column 2, the values in column 9 – (100 $\Delta_{bw}$ ) divided by the value given in column 8.

In order to determine the effect of stabilizer (0.7% by mole) on the  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration progress at early age, the nearly linear Ca(OH)<sub>2</sub> concentration growth with time in the hydrating  $\beta$ -C<sub>2</sub>S diluted suspension was taken into account (23). The so-called CaO “leaching value” in  $\beta$ -C<sub>2</sub>S suspension was calculated as a CaO content in the liquid phase (vs. time) to CaO in  $\beta$ -C<sub>2</sub>S sample ratio. The values thus obtained are given in Table 3.

The rate of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration in suspension is the highest for the  $\beta$ -C<sub>2</sub>S samples stabilized by thermal treatment; the slowest process is in the case of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S stabilized with phosphorus. The Ca(OH)<sub>2</sub> concentration in the solution being in equilibrium with  $\beta$ -C<sub>2</sub>S thermally stabilized after 28-day storage is about 1.2 g CaO/dm<sup>3</sup>. The Ca(OH)<sub>2</sub> concentrations in the solutions separated from the 28 days aged suspensions produced using  $\beta$ -C<sub>2</sub>S stabilized by Cr<sup>6+</sup> and B<sup>3+</sup> are 1.02 g CaO/dm<sup>3</sup> and 0.98 g CaO/dm<sup>3</sup> respectively, while in case of stabilization with P<sup>5+</sup> - almost two times lower and equal to 0.58 g CaO/dm<sup>3</sup> (23).

In the next series of experiments the effect of Ba<sup>2+</sup> on



Dokonano również oceny wpływu zawartości poszczególnych stabilizatorów na postęp hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Zależność stopnia hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S od zawartości Cr<sup>6+</sup> i P<sup>5+</sup> w krzemianie dwuwapniowym przedstawiono na rysunku 3.

Tablica 2 / Table 2

WPLYW ZAWARTOŚCI Cr<sup>6+</sup> i P<sup>5+</sup> W KRZEMIANIE DWUWAPNIOWYM NA STOPIEŃ HYDRATACJI  $\beta$ -C<sub>2</sub>S  
EFFECT OF Cr<sup>6+</sup> AND P<sup>5+</sup> PERCENTAGE IN DICALCIUM SILICATE ON THE  $\beta$ -C<sub>2</sub>S HYDRATION DEGREE

Czas hydratacji, doby Time, days	Stopień hydratacji $\beta$ -C <sub>2</sub> S, % $\beta$ -C <sub>2</sub> S hydration degree, %		$\Delta$ – różnica stopnia hydratacji Difference of hydration degree		Stopień hydratacji $\beta$ -C <sub>2</sub> S hydration degree		$\Delta$ – różnica stopnia hydratacji Difference of hydration degree	
	0,3% Cr <sup>6+</sup>	0,7% Cr <sup>6+</sup>	$\Delta_{bw}$ %	$\Delta_w$ %	0,3% P <sup>5+</sup>	0,7% P <sup>5+</sup>	$\Delta_{bw}$ %	$\Delta_w$ %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	6	3	3	50	4	1	3	75
14	20	16	4	20	16	10	6	38
28	51	42	9	18	41	31	10	24
60	63	53	10	16	51	40	11	22
90	72	62	10	14	59	46	13	22

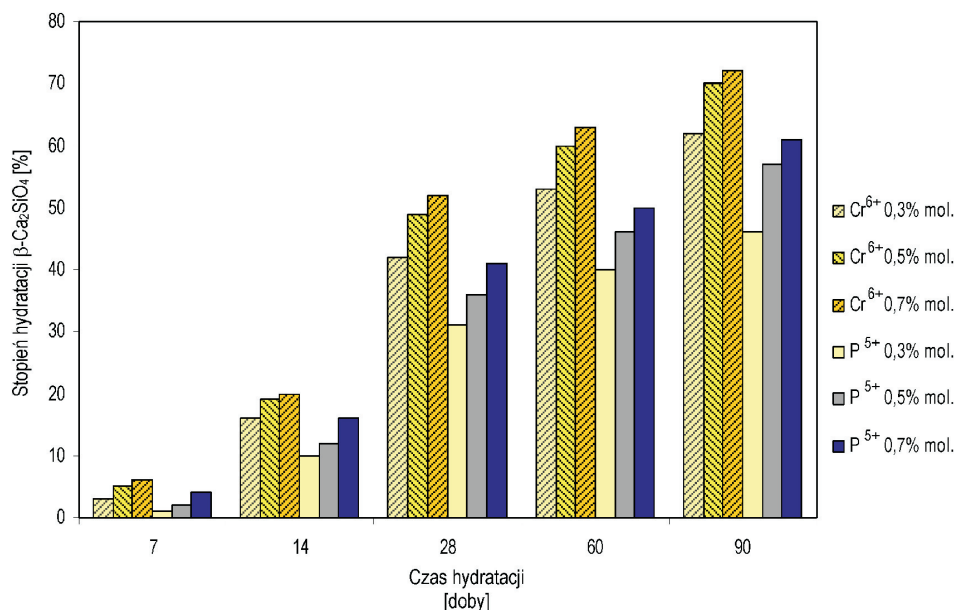
W tablicy 2 przedstawiono natomiast stopnie hydratacji preparatów  $\beta$ -C<sub>2</sub>S zawierających Cr<sup>6+</sup> i P<sup>5+</sup> oraz zmiany stopni hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S zaznaczające się przy wzroście zawartości wspomnianych stabilizatorów w C<sub>2</sub>S z 0,3% mol. do 0,7% mol.

Uwagi:

- Wartości w kolumnach 4 i 8 stanowią różnice wartości podanych odpowiednio w kolumnach 2 i 3 oraz 6 i 7.
- Wartości w kolumnie 5 obliczono następująco:  $(100\Delta_{bw})$ : odpowiednia wartość podana w kolumnie 2, zaś wartości w kolumnie 9 –  $(100\Delta_w)$ : odpowiednia wartość podana w kolumnie 8.

Do określenia wpływu stabilizatorów (0,7% mol.) na postępu hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S w jej wczesnych stadiach wykorzystano fakt, że zawartość Ca(OH)<sub>2</sub> w roztworach pozostających w kontakcie z hydratającym  $\beta$ -C<sub>2</sub>S w zaczynach o dużym l/s rośnie przez długi okres czasu niemal liniowo (23). „Procent wylugowania” CaO z  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, obliczano dzieląc oznaczoną analitycznie masę CaO, który przeszedł do roztworu przez masę CaO zawartego w wyjściowej próbce  $\beta$ -C<sub>2</sub>S użytego do przygotowania analizowanej zawiesiny. Uzyskane wyniki podano w tablicy 3.

Hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S w zawieszynie przebiega najszybciej w próbkach stabilizowanych termicznie, najwolniej w preparatach zawierających fosfor. Stężenie Ca(OH)<sub>2</sub> w roztworze pozostającym w kontakcie z  $\beta$ -C<sub>2</sub>S otrzymanym w wyniku stabilizacji termicznej wynosi po 28 dniach hydratacji około 1,2 g CaO/dm<sup>3</sup>. Stężenia Ca(OH)<sub>2</sub> w roztworach wydzielonych z zawiesin  $\beta$ -C<sub>2</sub>S stabilizowanego dodatkami Cr<sup>6+</sup> i B<sup>3+</sup> po 28 dniach hydratacji wynoszą odpowiednio 1,02 g CaO/dm<sup>3</sup> oraz 0,98 g CaO/dm<sup>3</sup>, zaś stężenie Ca(OH)<sub>2</sub> w roztworze w przypadku hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S zawierającego P<sup>5+</sup> jest niemal dwukrotnie niższe i wynosi po 28 dniach hydratacji 0,58 g CaO/dm<sup>3</sup> (23).



Rys. 3. Zależność stopnia hydratacji  $\beta$ -C<sub>2</sub>S od zawartości Cr<sup>6+</sup> i P<sup>5+</sup> w krzemianie dwuwapniowym. Temperatura hydratacji – 20°C, l/s w zaczynie = 0,5

Fig. 3.  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration degree as a function of Cr<sup>6+</sup> and P<sup>5+</sup> content in dicalcium silicate samples. Hydration at 20°C; l/s = 0,5

$\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration was investigated. Barium was introduced to the dicalcium silicate as a Ca<sup>2+</sup> replacement. The hydration was studied on diluted suspensions. The  $\beta$ -C<sub>2</sub>S and Ba<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>] (B<sub>2</sub>S) samples were hydrated, as well as the materials with composition given by the formulae: Ca<sub>1,98</sub>Ba<sub>0,02</sub>[SiO<sub>4</sub>] and Ca<sub>1,94</sub>Ba<sub>0,06</sub>[SiO<sub>4</sub>]. The hydration progress was evaluated basing on the BaO and CaO leaching from the samples. The percentage of CaO and BaO passing to the solution was calculated as it has been mentioned above. The results are presented in Tables 4 and 5.

The hydration process is accelerated in the presence of some amount of barium (1% and 3% by mole) introduced to the  $\beta$ -C<sub>2</sub>S structure. In the both cases (Ca<sub>1,98</sub>Ba<sub>0,02</sub>[SiO<sub>4</sub>] and Ca<sub>1,94</sub>Ba<sub>0,06</sub>[SiO<sub>4</sub>]) the CaO concentrations in the liquid phase were slightly higher than in  $\beta$ -C<sub>2</sub>S suspensions, produced with  $\beta$ -C<sub>2</sub>S stabilized by thermal treatment. Barium ions migrate to the solution with higher rate than the calcium ones. For example the yield of BaO leaching from Ca<sub>1,98</sub>Ba<sub>0,02</sub>[SiO<sub>4</sub>] after 14 days is 44% and after 28 days

Kolejną serię badań stanowiły oznaczenia, których celem było określenie wpływu  $Ba^{2+}$  na hydratację  $\beta-C_2S$ . Bar wprowadzano do krzemianu dwuwapniowego, zastępując nim równoważne mu ilości  $Ca^{2+}$ . Badania hydratacji przeprowadzono w zawiesinach. Przedmiotem badań były  $\beta-C_2S$  i  $Ba_2[SiO_4]$  ( $B_2S$ ) oraz preparaty, których skład chemiczny można opisać następująco:  $Ca_{1,98}Ba_{0,02}[SiO_4]$  i  $Ca_{1,94}Ba_{0,06}[SiO_4]$ . Oceny postępu hydratacji dokonywano w oparciu o wylugowanie  $BaO$  i  $CaO$  z wyjściowych preparatów. Procent wylugowania  $CaO$  oraz  $BaO$  obliczano w sposób analogiczny, jak opisany poprzednio. Wyniki badań przedstawiono w tablicach 4 i 5.

Wprowadzenie do struktury  $\beta-C_2C$  niewielkich ilości baru (1% i 3% mol.) przyspiesza proces hydratacji. W obydwu przypadkach ( $Ca_{1,98}Ba_{0,02}[SiO_4]$  i  $Ca_{1,94}Ba_{0,06}[SiO_4]$ ) zawartości  $CaO$  w fazie ciekłej były nieznacznie wyższe niż w przypadku zawiesin przygotowanych z  $\beta-C_2S$ , który został ustabilizowany w wyniku odpowiedniej obróbki termicznej. Jony baru szybciej przechodzą do roztworu niż jony  $Ca^{2+}$ . Przykładowo, stopień wylugowania  $BaO$  z  $Ca_{1,98}Ba_{0,02}[SiO_4]$  po upływie 14 dni wynosił około 44%, zaś po 28 dniach osiągnął wartość około 48% podczas, gdy stopień wylugowania  $CaO$  w tym samym okresie czasu był równy odpowiednio 14,6% i 18,8%. Szybsze przechodzenie do roztworu jonów  $Ba^{2+}$  w porównaniu z jonami  $Ca^{2+}$  skłania do przypuszczeń, że jony baru nie wbudowują się w sposób trwały w strukturę C-S-H.

Analiza roztworów pozostających w kontakcie z  $B_2S$  (tablica 4) wykazała, że najwyższy stopień wylugowania  $BaO$  z badanych preparatów wynosił około 50%, co z kolei sugeruje, że stosunek molowy Ba:Si w uwodnionym krzemianie baru jest zbliżony do jedności. Sugestia taka jest zgodna z wynikami badań Hann'a, Cooka i Kantro (24)

#### 4. Podsumowanie wyników badań i wnioski

Obserwacje poczynione w trakcie wykonywania badań pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Obecność w strukturze krzemianu dwuwapniowego stabilizatorów podstawiających kationy  $Si^{4+}$  zmniejsza aktywność hydrauliczną  $\beta-C_2S$ . Spośród preparatów  $\beta-C_2S$  stabilizowanych tą samą ilością  $As^{5+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $P^{5+}$  i  $V^{5+}$  (0,5% mol.) najniższą aktywność hydrauliczną wykazywał  $\beta-C_2S$  zawierający  $P^{5+}$ , najwyższą zaś  $\beta-C_2S$ , do którego wprowadzono  $Cr^{6+}$ . Zwiększenie w  $\beta-C_2S$  zawartości każdego z wymienionych stabilizatorów ogranicza szybkości hydratacji  $\beta-C_2S$ .

Tablica 4 / Table 4

PROCENT WYŁUGOWANIA  $CaO$  Z  $\beta-C_2S$  ORAZ  $BaO$  Z  $B_2S$

PERCENTAGE OF  $CaO$  LEACHED OUT FROM  $\beta-C_2S$  AND  $BaO$  LEACHED OUT FROM  $B_2S$

Czas hydratacji Time	Procent wylugowanego $CaO$ i $BaO$ , % mas. Percentage of leached $CaO$ and $BaO$ , %			
	$\beta-C_2S$ stabilizowany termicznie thermally stabilized		$B_2S$	
	l/s = 100	l/s = 200	l/s = 100	l/s = 200
1 h	4,08	4,76	43,71	47,91
3 h	4,59	6,30	45,40	49,28
6 h	6,01	8,14	47,21	49,72
12 h	6,57	9,09	49,78	50,02
24 h	7,10	10,05	50,00	50,08
3 d	8,73	11,49	50,15	50,08
7 d	11,51	12,10	50,03	50,02
14 d	13,75	13,86	50,01	50,02
28 d	18,80	18,80	50,01	50,00

about 48% respectively, while the values for  $CaO$  are 14.6% and 18.8% at the same time. This observations lead to the assumption that the barium ions are not bound strongly with the C-S-H structure. The data presented in Table 4 show that the highest yield of  $BaO$  leaching attains 50%; this, in turn, would suggest that Ba:Si molar ratio in the barium silicate hydrate is close to 1. This suggestion is in good agreement with the results of Hann, Cook and Kantro (24).

#### 4. Summary and conclusions

The following conclusions can be drawn basing on the results of the experiments:

Tablica 5 / Table 5

PROCENT WYŁUGOWANIA  $CaO$  I  $BaO$  Z  $\beta-C_2S$  ZAWIERAJĄCEGO 1% I 3% MOL.  $Ba^{2+}$ .

HYDRATAJĘ PROWADZONO W ZAWIESINIE, l/s = 100

PERCENTAGE OF  $CaO$  AND  $BaO$  LEACHED OUT FROM  $\beta-C_2S$  WITH 1% AND 3% (BY MOLE)

$Ba^{2+}$ . HYDRATION IN SUSPENSION WITH l/s = 100

Czas hydratacji Time	Procent wylugowanego $CaO$ i $BaO$ , % mas. Percentage of leached $CaO$ and $BaO$ , %					
	$Ca_{1,98}Ba_{0,02}[SiO_4]$			$Ca_{1,94}Ba_{0,06}[SiO_4]$		
	$CaO$	$BaO$	$MeO^*$	$CaO$	$BaO$	$MeO^*$
1 h	4,23	7,39	4,27	4,22	10,23	4,56
3 h	5,18	7,95	5,20	4,93	13,32	5,22
6 h	6,42	10,22	6,43	6,42	15,22	6,43
12 h	7,04	13,64	7,47	7,00	16,80	7,14
24 h	7,39	15,91	7,47	7,40	25,87	7,95
3 d	10,34	20,45	10,44	10,36	30,31	10,95
7 d	11,88	31,82	12,07	11,65	36,10	12,38
14 d	14,62	44,32	14,96	14,55	40,73	15,33
28 d	18,83	47,72	19,12	18,72	45,56	19,52

\*Sumaryczny procent wylugowania  $CaO$  i  $BaO$  obliczony w oparciu o wyniki oznaczeń zawartości  $CaO$  i  $BaO$ , przeliczonych na równoważną im zawartość  $CaO$ .

\*Total  $CaO$  and  $BaO$  percentage calculated basing on the chemical analysis with equivalent to  $CaO$ .

2. Wzrost szybkości procesów zachodzących w układzie  $\beta$ - $C_2S$ - $H_2O$  w normalnej temperaturze można osiągnąć poprzez wprowadzenie do struktury  $C_2S$  niewielkich ilości jonów  $Ba^{2+}$ . W czasie hydratacji znaczna część kationów  $Ba^{2+}$  stosunkowo szybko przechodzi do roztworu, co powoduje, że stosunek zawartości Ba:Ca w C-S-H jest mniejszy, niż w materiale wyjściowy reagującym z wodą.

Stwierdzenie, że obecność w  $\beta$ - $C_2S$  jonów:  $As^{5+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $V^{5+}$  opóźnia hydratację, stanowi pewien paradoks, gdyż wprowadzenie obcych jonów do  $C_2S$  jest równoznaczne ze zwiększeniem zdefektowania jego struktury i powinno spowodować wzrost liczby centrów aktywnych przyspieszając hydratację. Wydaje się, że wyjaśnienia należy szukać w pracy Maycocka i McCarthy'ego (25), których rozważania dotyczące przewodnictwa elektrycznego  $\beta$ - $C_2S$  doprowadziły do wniosku, że liczba defektów w strukturze „wyjściowego”  $C_2S$  jest na tyle duża, że jej wzrost spowodowany wprowadzeniem „stabilizatora” nie zmienia w sposób istotny zdefektowania struktury  $\beta$ - $C_2S$ . Jeżeli liczba defektów w  $C_2S$  nie ulega zmianie w sposób istotny, to szybkość jego hydratacji, niezależnie od rodzaju stabilizatora, powinna być zbliżona do szybkości hydratacji  $\beta$ - $C_2S$  ustabilizowanego „termicznie”. Dzieje się jednak inaczej, wymienione wyżej stabilizatory ograniczają postęp hydratacji tym silniej, im większa jest ich zawartość w  $\beta$ - $C_2S$ . Należy zatem sądzić, że podstawową rolę w kształtowaniu aktywności hydraulicznej krzemianu dwuwapniowego odgrywają nie zmiany zdefektowania struktury  $\beta$ - $C_2S$ , lecz zmiany, które zachodzą w warstwach produktów reakcji  $\beta$ - $C_2S$  z wodą tworzących się na ziarnach krzemianu dwuwapniowego. Jony stabilizatorów prawdopodobnie „doszczelniają” tę warstwę, utrudniając transport jonów wapnia i hamując tym samym hydratację  $\beta$ - $C_2S$ . Bezpośrednie udowodnienie tej tezy jest trudne. Za jej słusznością przemawia jednak to, że wszystkie jony, które opóźniają hydratację  $\beta$ - $C_2S$  są również bardzo dobrymi inhibitorami korozji stali zbrojeniowej w betonach, w wyniku formowania bardzo szczelnej warstwy produktów hydratacji bezpośrednio na warstwie pasywacyjnej, pokrywającej powierzchnię stali. Warto zwrócić również uwagę na stosunkowo dużą szybkość reakcji z wodą  $\beta$ - $C_2S$  stabilizowanego jonami  $Cr^{6+}$ , które to jony są stosunkowo słabo immobilizowane w zaczynach cementowych (26).

Przyspieszenie hydratacji  $\beta$ - $C_2S$  stabilizowanego dodatkami  $Ba^{2+}$  również można wyjaśnić w oparciu o rozumowanie przytoczone wyżej. Jak wykazały badania, jony  $Ba^{2+}$  szybciej przechodzą do roztworu niż jony  $Ca^{2+}$ , a stosunek molowy Ba:Ca w C-S-H jest mniejszy niż w materiale wyjściowym. W tym przypadku, nie można mówić o „doszczelnianiu” warstw C-S-H formujących się na ziarnach  $\beta$ - $C_2S$ . Należy przypuszczać, że przenikanie przez warstwy produktów hydratacji jonów baru, o większym promieniu jonowym niż promień jonowy  $Ca^{2+}$ , sprzyja „rozluźnieniu” tej warstwy i migracji przez nią jonów wapnia, co jest równoznaczne z przyspieszeniem hydratacji  $\beta$ - $C_2S$ . Chcąc zatem zwiększyć aktywność hydrauliczną  $\beta$ - $C_2S$ , należy wzbogacić go w kationy o większym promieniu jonowym niż  $Ca^{2+}$ , nie dopuszczając jednak do nadmiernego rozrostu ziaren  $C_2S$  podczas jego syntezy.

1. The stabilizers replacing the  $Si^{4+}$  cations in the dicalcium silicate structure reduce the hydraulic activity of  $\beta$ - $C_2S$ . Among the  $\beta$ - $C_2S$  samples stabilized by  $As^{5+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $P^{5+}$  and  $V^{5+}$  (the same amount – 0.5% by mole) the  $\beta$ - $C_2S$  with  $P^{5+}$  exhibits the lowest activity, while the  $\beta$ - $C_2S$  sample with  $Cr^{6+}$  - the highest. The  $\beta$ - $C_2S$  stabilizer concentration increase brings about the hydraulic activity decrease.
2. The acceleration of the process occurring in the  $\beta$ - $C_2S$  -  $H_2O$  system at ambient temperature can be achieved by incorporation of some  $Ba^{2+}$  ions to the  $C_2S$  structure. A substantial amount of  $Ba^{2+}$  cations is liberated quickly to the solution during hydration and therefore the Ba:Ca molar ratio in C-S-H is lower than in the initial material subjected to the reaction with water.

The general conclusion that in the presence of  $As^{5+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $V^{5+}$  ions the  $\beta$ - $C_2S$  hydration process is retarded seems to be a paradox, because the incorporation of foreign ions to the  $\beta$ - $C_2S$  structure is equivalent to the disordering of the structure and consequently by an increase of active centers concentration it should favor the hydration. It seems that the explanation might be found in the work by Maycock and McCarthy (25). These authors discussed the  $\beta$ - $C_2S$  electrical conductivity and concluded that the concentration of lattice defects in the structure of “basic”  $\beta$ - $C_2S$  was so high that the incorporation of stabilizer would not change significantly the imperfection state of this phase. If the concentration of defects in  $C_2S$  is generally constant, the hydration rate should be similar to that for  $\beta$ - $C_2S$  stabilized by thermal treatment, irrespectively of stabilizer used. However, the progress of hydration is slower as the concentration of stabilizers in  $\beta$ - $C_2S$  is higher. One can conclude that the imperfection of the  $\beta$ - $C_2S$  structure has no significant influence on hydraulic activity but rather some transformations in the surface layers of hydrated products formed on  $\beta$ - $C_2S$  grains. In the presence of stabilizing agents the surface layer becomes presumably fairly impermeable and therefore the migration of calcium ions is hindered and consequently, the  $\beta$ - $C_2S$  hydration is retarded. It is difficult to prove his hypothesis directly but it should be however supported indirectly by the fact that all these ions, which appear as the  $\beta$ - $C_2S$  hydration rate reducers, act also as the steel corrosion inhibitors in concrete, forming a very tight layer of hydration products. This layer, adjacent to the passivation layer, protects the steel surface. It is worthwhile to paid the attention to the relatively high hydration rate of  $\beta$ - $C_2S$  stabilized by  $Cr^{6+}$ , relatively poorly immobilized in cement pastes (26).

The acceleration of stabilized with  $Ba^{2+}$  dicalcium silicate reaction with water can be also explained basing on the consideration presented above. As it has been found in the experiments, the  $Ba^{2+}$  ions are more intensively liberated to the liquid phase than the  $Ca^{2+}$  ones and the Ba:Ca molar ratio in C-S-H is lower than in anhydrous material. There is no impermeable layer of C-S-H formed on the surface of  $\beta$ - $C_2S$ . One should rather presume that because of the transport of big  $Ba^{2+}$  ions through the layer of hydration products, the structure is loosened and the migration of  $Ca^{2+}$  ions becomes possible; this is equivalent to the  $\beta$ - $C_2S$  hydration acceleration. Therefore the modification of  $\beta$ - $C_2S$  hydraulic activity

Praca powstała w ramach działalności statutowej WIMiC AGH (11.11.160.45).

can be achieved by enrichment with cations of higher radii than  $\text{Ca}^{2+}$ ; however, the crystal growth on  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  synthesis must be controlled.

## Literatura / References

1. K. Quillin, *Cem. Concr. Res.*, 34, 1341 (2004).
2. W. Kurdowski, A. Thiel, *Cem. Concr. Res.*, 21, 29 (1981).
3. M. Gawlicki, *Ceramika*, 104, 7 (2008).
4. W. Kurdowski, *Chemia cementu*. Wyd. Nauk. PWN. Warszawa 1991.
5. M. Gawlicki, *Ceramika*, 103, 989 (2008).
6. E. Duczymińska, *Praca doktorska*, Kraków, AGH, 1969.
7. M. Handke, W. Ptak, *Ceramurgia International*, 4(2), 75 (1978).
8. I. Odler, *Rozdział w: Lea's chemistry of cement and concrete*. (ed. P.C Hewlett). Elsevier Ltd. 4<sup>th</sup> ed. 1988, reprinted 2006, 241-297.
9. H. Ishida, K. Sasaki, T. Mitsuda: *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(2), 353 (1992).
10. K. Yanagisawa, X. Hu, A. Onada, K. Kajiyoshi, *Cem. Concr. Res.*, 36, 81 (2006).
11. D.L. Kantro C.H. Weise, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(11-12), 621 (1979).
12. K. Fujii, W. Kondo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(3-4), 161 (1979).
13. D. M. Roy, S.O. Oyefesobi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60(3-4), 161 (1979).
14. H. Funk, *Z. Anorg. und Algem. Chem.*, 291, 276 (1957).
15. P. Fierens, J. Tirlocq, *Cem. Concr. Res.*, 13, 267 (1983).
16. I.M. Pritts, K.E. Daugherty, *Cem. Concr. Res.*, 6, 783 (1976).
17. R. Parkash, S.K. Mehta, *Termochimica Acta*, 424, 17 (2004).
18. L. Cussino, L. Montanaro, A. Negro, *Il Cemento*, 4, 435 (1986).
19. W. Kurdowski, *Prace Komisji Ceramicznej PAN*, *Ceramika*, 18, 1 (1972).
20. A. Kiyoshi, *Proc. 9<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem.*, New Delhi, Vol. IV, 181 (1992).
21. P.W. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(1), 17 (1992).
22. E. Moudilou, F. Amin, B. Bolotte, *Proc. 12<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem.*, Montreal, Canada, 8-13 July 2007. CD, T1-04.1.
23. M. Gawlicki, W. Nocuń-Wczelik, *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Congr. Chem. Cem.*, Rio de Janeiro, vol. III, 183 (1986).
24. M. Hanna, R.L. Cook, D.L. Kantro, *Journal of Applied Chem.*, 20, 334 (1970).
25. J.N. Maycock., M. McCarthy, *Cem. Concr. Res.*, 3, 701 (1973).
26. A. Bobrowski, M. Gawlicki, *J. Małolepszy, Env. Sci. & Technol.*, 31, 745 (1997).