

Zbadanie możliwości zwiększenia aktywności hydraulicznej dwuglinianu wapniowego

Examination of calcium bialuminate hydraulic properties enhancement

1. Wstęp

Od wielu lat obserwuje się stałą tendencję do zastępowania formowanych materiałów ogniotrwałych betonami formowanymi w piecach i prefabrykatami (1). Kierunek ten związany jest równocześnie ze stosowaniem cementów o dużej zawartości Al_2O_3 ze względu na zwiększenie ogniotrwałości (1). Otrzymanie cementu glinowego o dużej zawartości Al_2O_3 jest trudne i wielu producentów tych cementów wytwarza mieszanki cementu glinowego z tlenkami glinu, w celu zwiększenia zawartości tlenku glinu w produkcie.

W układzie $CaO - Al_2O_3$ występuje kilka faz o dużej aktywności hydraulicznej, z których do produkcji cementu glinowego wykorzystuje się tylko glinian jednowapniowy. Natomiast nie opracowano dotychczas metod zwiększenia aktywności hydraulicznej dwu faz o większej zawartości glinu, a mianowicie CA_6 o największej zawartości Al_2O_3 , a przede wszystkim dwuglinianu wapniowego CA_2 zawierającego 78,5% Al_2O_3 . Faza ta mogłaby być wykorzystana do otrzymywania cementów wysokoglinowych, gdyby posiadała większą aktywność hydrauliczną w temperaturze pokojowej.

Przyczyna małej aktywności hydraulicznej nie jest zrozumiała. Analiza termodynamiczna procesu reakcji CA_2 z wodą wykazuje, że entalpia swobodna tej reakcji jest znaczna (273 kJ/kg) i znacznie większa niż w przypadku CA (-194 kJ/kg) – fazy o bardzo dobrych właściwościach hydraulicznych (2). Taylor (3) podaje, że prawdopodobną przyczyną wolnego przebiegu reakcji z wodą dwuglinianu wapniowego jest pokrycie powierzchni ziaren żelowymi produktami hydratacji, głównie wodorotlenkiem glinu. Wyjaśnienie tego problemu wymaga jednak dalszych badań.

Słabo poznana jest również zdolność dwuglinianu wapniowego do przyjmowania podstawień izomorficznych i ich wpływu na jego własności hydrauliczne. Natomiast powszechnie panuje opinia, że zwiększenie stopnia rozdrobnienia oraz obecność faz szybko reagujących z wodą, na przykład CA lub $C_{12}A_7$, znacznie przyspiesza reakcję CA_2 z wodą (4). Jednak również w tym przypadku nawet po wielu miesiącach hydratacji wykrywa się rentgenograficznie znaczne ilości tej fazy (4).

1. Introduction

From several years there has been a shift from the use of shaped refractories to monolithics (1). This trend is simultaneously linked with application of Calcium Aluminate Cements CAC reach in Al_2O_3 , in order to increase their refractoriness. The production of CAC with high alumina content is difficult and several producers of these cements make the mixtures of aluminate cement with alumina oxide, in order to increase its content in the product.

In the system $CaO-Al_2O_3$ several phases are formed with high hydraulic activity, from which in CAC production only monocalcium aluminate is exploited. However, no method of the hydraulic activity increasing of two phases reach in Al_2O_3 , namely CA_6 and principally CA_2 , containing 78,5% of alumina oxide, have been put into practice. This phase could be used in high alumina cement production if it has higher hydraulic activity at room temperature.

The cause of low hydraulic activity of CA_2 is not clear. The thermodynamic analysis of CA_2 reaction with water shows that the free enthalpy of this reaction is significant [273 kJ/kg] and much greater than in the of CA [194 kJ/kg], which is the phase with very good hydraulic properties (2). Taylor (3) claims, that the probable reason of slow calcium bialuminate reaction with water is covering of its crystals by hydration products, chiefly of alumina hydroxide. The explanation of this problem needs further studies.

There is also poor knowledge of CA_2 capability for isomorphous replacements and their influence on hydraulic properties. However, there is a common opinion that the specific surface increase and the presence of phases quickly reacting with water, as for example CA or $C_{12}A_7$, significantly accelerate the reaction of CA_2 with water (4). However, even in this case, even after several months of curing, significant share of this phase can be X-ray detected (4).

In technical literature few papers on CA_2 hydraulic properties and attempts to increase it can be found (4,5). The setting controlling additions, as for example lithium salts (5), or specific heat treatment are applied. In India the HAC is produced with good properties,

W literaturze można znaleźć nieliczne publikacje na temat właściwości hydraulicznych i prób poprawienia aktywności fazy CA_2 (4,5). Próbuje się stosować dodatki regulujące wiązanie jak na przykład sole litu lub uaktywnia się tę fazę za pomocą specyficznej obróbki cieplnej. W Indiach produkuje się cementy wysokoglinowe o dobrych właściwościach, zawierające około 76% CA_2 , stosując między innymi jako jeden z surowców wyjściowych wodorotlenek wapniowy w miejsce kamienia wapiennego (6). Cement ten zawiera bardzo mało domieszek i poza CA_2 oraz CA w ilości około 22% ma tylko 2% innych faz, w tym $C_{12}A_7$ (6).

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu wybranych domieszek na właściwości hydrauliczne glinianu wapniowego CA_2 . Zbadano także wpływ pH wody zarobowej na hydratację próbek CA_2 oraz właściwości fizyczne stwardniałych zaczynów.

2. Faza CA_2

Skład mineralny cementów glinowych można ocenić na podstawie położenia ich pola w układzie trójskładnikowym $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ przedstawionym na rysunku 1. Jego głównym składnikiem jest CA niezależnie od składu chemicznego, który może być dosyć zmienny. W przypadku cementów o dużej ogniotrwałości, a więc o znacznej zawartości tlenku glinu, nawet w granicach bliskich 80% zawartość innych faz jest nieznaczna. Jest to szara substancja wypełniająca zawierająca kation Fe^{3+} , o uproszczonym wzorze $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ (7). Natomiast biała substancja wypełniająca zawiera Fe^{2+} , a jej skład jest bardzo skomplikowany. Ostatnio przyjmuje się, że jest on bliski następującemu: $23CaO \cdot 13Al_2O_3 \cdot 3FeO \cdot 3,5SiO_2$ (8).

W cementach zawierających nie więcej niż 70% Al_2O_3 główną fazą jest CA , a CA_2 występuje w małej ilości (8). W cementach o dużej zawartości tlenku glinu stosowanych do wytwarzania betonów wysokoogniotrwałych producenci dodają do cementu proszek korundowy aby uzyskać pożądane właściwości. Wyjątek stanowią wspomniane już cementy wytwarzane w Indiach (6).

having about 76% of CA_2 , applying as one raw materials component calcium hydroxide instead of limestone (6). This cement has a very low admixtures content and besides CA_2 and CA at the level of 22%, has only 2% of other phases, including $C_{12}A_7$ (6).

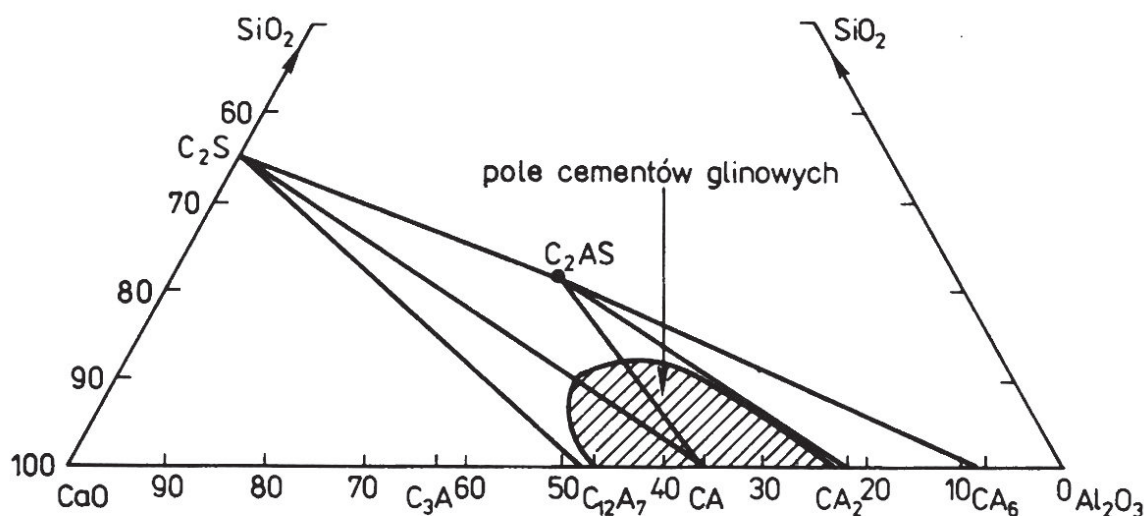
The aim of this work was to study the influence of chosen minor components on the hydraulic properties of CA_2 . The influence of pH of mixing water on CA_2 samples hydration and on physical properties of hardened pastes was also examined.

2. CA_2 phase

The phase composition of CAC can be evaluated on the basis of their field in three components $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system depicted on Fig. 1. Their main component is CA , independently of chemical composition, which can be variable. In case of cements of high refractorness, thus of high alumina oxide content, even in the range of 80% other phases content is low. Among others it is the gray interstitial material containing Fe^{3+} cation, with simplified formula $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ (7). On the other hand the white interstitial material contains Fe^{2+} , and its composition is very complicated. Recently it is admitted that it is close to $23CaO \cdot 13Al_2O_3 \cdot 3FeO \cdot 3.5SiO_2$ (8).

In cements containing no more than 70% of Al_2O_3 the main phase is CA and CA_2 is present in small quantity (8). In cements high in alumina oxide used for production of highrefractory concretes the producers add to cement corundum powder to obtain the desired properties. The exception are the mentioned already cements produced in India (6).

The CA_2 phase was discovered by Rankin and Wright (9) and assigned it the ratio C_3A_5 , but Tavasci (10) determined its formula as CA_2 . This composition was confirmed two years later by Lagerqvist, Wallmark and Westgreen (11). CA_2 has monoclinic symmetry and elementary cell has following dimension: $a = 128.4$ pm, $b = 88.6$ pm, $c = 54.3$ pm and belong to the space group $C2/c$ (4).



Rys. 1. Pole cementów glinowych w układzie $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

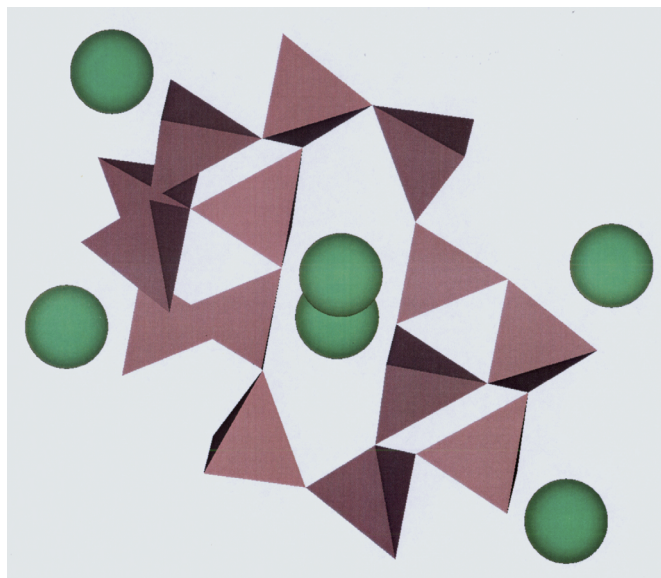
Fig. 1. The field of CAC in $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system

Fazę CA_2 odkryli Rankin i Wright (9), jednak przypisywali jej wzór C_3A_5 i dopiero Tavasci (10) stwierdził, że ma ona skład odpowiadający wzorowi CA_2 . Skład ten potwierdzili dwa lata później Lagerqvist, Wallmark i Westgreen (11). CA_2 ma symetrię jednoskośną o wymiarach komórki $a = 12,84 \text{ \AA}$, $b = 8,86 \text{ \AA}$, $c = 5,43 \text{ \AA}$ i należy do grupy przestrzennej $C2/c$ (4).

W strukturze CA_2 atomy glinu są tetraedrycznie skoordynowane przez tlen [rysunek 2], przy czym tetraedry są połączone w pierścienie cztero i sześcioczłonowe.

CA_2 krystalizuje ze stopu w postaci igieł, jak również pseudo-tetragonalnych kryształów (12). Stwierdzono, że CA_2 topi się w temperaturze $1762^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ (rysunek 3), przy czym kontrowersje budziło ustalenie czy topi się on kongruentnie czy inkongruentnie. Ostatecznie przyjmuje się, że topi się inkongruentnie rozpadając się na CA_6 i stop o składzie 22% CaO i 78% Al_2O_3 (4).

Gliniany wapniowe wykazują różną reaktywność w stosunku do wody i w związku z tym bardzo różnie wpływają na czas wiązania cementu i wytrzymałość zaczynu. Reaktywne fazy wydzielają znaczne ilości ciepła hydratacji, które zwiększa temperaturę zaczynu cementowego co przyspiesza hydratację mniej reaktywnych faz. Bardzo szybko hydratuje faza $C_{12}A_7$ i jej obecność przyspiesza wiązanie cementów glinowych. Ten glinian powoduje szybką krystalizację hydratów, roztwór jest bowiem wówczas przesycony w stosunku do hydratów heksagonalnych. Szybko hydratuje faza CA, jednak proces wiązania zachodzi z umiarkowaną szybkością z powodu małej szybkości zarodkowania hydratów. W przypadku CA_2 hydratacja przebiega opornie i powoli w normalnej temperaturze. Buttler i Taylor (13) stwierdzili, że CA_2 reaguje z wodą bardzo wolno w temperaturze 5°C i reakcja przebiega intensywniej w wyższych temperaturach i przy wyższych wartościach pH. Hydratacja CA w temperaturze pokojowej, może przyspieszać reakcję CA_2



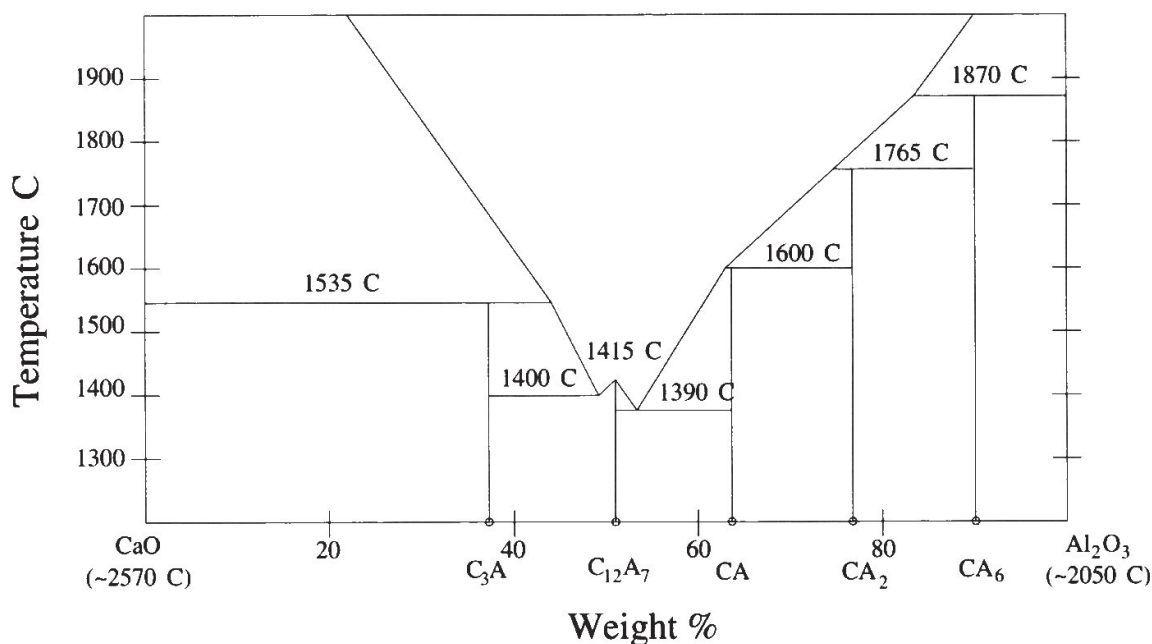
Rys. 2. Struktura CA_2

Fig. 2. The structure of CA_2

In the CA_2 structure the alumina atoms are in tetrahedra coordinated with four oxygen [Fig. 2] and the tetrahedra are linked in four or six-members rings.

CA_2 crystallizes from the melt in forms of needles or pseudo-tetragonal crystals (12). It was established that CA_2 melts at $1762^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ [Fig. 3], however, it was controversial if it melts congruently or incongruently. Finally it is admitted that it melts incongruently, decomposing in CA_6 and the melt of composition 22% of CaO and 78% of Al_2O_3 (4).

The calcium aluminates have different reactivity towards water and because of this influence in different manner on setting time of



Rys. 3. Układ CaO – Al_2O_3

Fig. 3. The system CaO- Al_2O_3

z wodą. Aby przyspieszyć reakcję CA_2 z wodą zaleca się zwiększenie jej powierzchni właściwej i podwyższenie temperatury do 30–40°C. W oparciu o wyniki Buttlera i Taylora (13) można oczekiwać, że obecność niewielkich ilości jonów metali alkalicznych może także przyspieszyć jego hydratację. Rodger i Double (15) polecają stosowanie wodorotlenku litu, którego kationy odgrywają rolę zarodków heterogenicznych dla hydratów heksagonalnych w wyniku bardzo szybkiego wytrącania uwodnionych glinianów litu.

3. Synteza dwuglinianu wapniowego stechiometrycznego i z domieszkami

3.1. Materiały

Stosowane do uzyskiwania fazy dwuglinianu wapniowego materiały były odczynnikami o stopniu czystości cz. d. a. Jedynie tlenek glinowy był materiałem handlowym o nazwie MR32. Zawiera on powyżej 99,9% Al_2O_3 i wyróżnia się dużym rozdrobnieniem. MR32 składa się z ziaren mniejszych od 10 μm , a maksimum na krzywej ziarnowej przypada przy około 5 μm .

Składy mieszanin służących do syntezy CA_2 odpowiadały ściśle stechiometrii dwuglinianu wapniowego. W celu przygotowania jednorodnych mieszanin próbek: uśredniano przez 24 godziny w miazarce, w formie zawiesin wodnych, a następnie, po wysuszeniu w 70°C, formowano pastylki pod ciśnieniem 10 MPa i prażono w 1550°C przez 4 godziny. Prażenie powtarzano dwukrotnie, z pośrednim mieleniem spieków w młynku korundowym.

Nie natrafiono w literaturze na badania roztworów stałych w fazie CA_2 , poza roztworem z Fe^{3+} (14) i w związku z tym wzorowano się na roztworach spotykanych w C_3A . Pewne podstawy do takiego podejścia stanowiła podobna struktura obu faz, a przede wszystkim występowanie w tej strukturze luk podobnej wielkości w podsieci anionowej. Na tym etapie badań nie było więc możliwości wyboru ilości domieszek w związku z tym stosowano jednakowy ich dodatek wynoszący 10 g węglanu na 182,2 g mieszaniny węglanu wapnia i tlenku glinu, w proporcji stechiometrycznej (na 155,8 g CA_2 po syntezie). Równocześnie trzeba podkreślić, że ilość domieszki tworzącej roztwór stały wzrasta z jej zawartością w mieszaninie poddawanej prażeniu (16). Z tego względu bardzo często prowadzi to do utworzenia przez domieszkę własnej fazy. Zamierzano równocześnie wykorzystać tę okoliczność traktując fazy własne domieszek jako wzorce przy oznaczaniu ich zawartości w roztworach stałych w CA_2 . Zastosowano następujące domieszki: litowce lit, sól i potas, berylłowce bar, stront i magnez oraz dodatkowo żelazo i krzem.

Nie stosowano chromu, który tworzy roztwory stałe z glinianami, gdyż ostatnie decyzje prawne dotyczące redukcji Cr^{6+} do zawartości mniejszych od 2 ppm, stwarzają dodatkowe trudności produkcyjne, zmuszając producentów cementu do jego redukcji.

cement and strength of the paste. The reactive phases have high heat of hydration, which increases the cement paste temperature and accelerates the reaction with water of less reactive phases. Very quickly hydrates $C_{12}A_7$ phase and its content accelerates the setting of CAC. This aluminate gives quick hydrates crystallization, because the solution became oversaturated towards the hexagonal hydrates. Quickly hydrates CA phase, but the setting process run with moderate rate because of low nucleation of hydrates. In case of CA_2 the hydration is slow in normal temperature. Buttler and Taylor (13) have established that CA_2 reacts very slowly with water at 5°C and the reaction is quicker at higher temperatures and in solution of higher pH. The CA hydration at room temperature can accelerate the reaction of CA_2 with water. In order to accelerate the reaction of CA_2 with water it is recommended to increase its specific surface area and increase the temperature to 30–40°C. On the basis of Buttler and Taylor (13) results it can be expected that the presence of small amounts of alkalis may also accelerate its hydration. Rodger and Double (14) recommend the application of lithium hydroxide, which cations play a role of heterogenous nuclei of hexagonal hydrates as the result of very quick hydrated lithium aluminates precipitation.

3. The calcium bialuminate synthesis in pure form and with admixtures

3.1. Materials

The materials used for CA_2 synthesis were pure chemical reagents and only alumina oxide was commercial material, known under name MR32. This material contains over 99.8% of Al_2O_3 and is composed of very fine grains, smaller than 10 μm . The maximum on the graina distribution curve lays at about 5 μm . The composition of all raw mixtures exactly corresponded to the stoichiometry of CA_2 and the additions of minor components was taken into account. In order to produce the homogenous composition the samples were mixed 24 hours in water suspension and then dried at 70°C. From the mixtures the tablets were moulded under 10 Mpa pressure and burned at 1550°C during 4 hours. The burning was twofold repeated, with intermediate grinding in corundum mill.

It is difficult to find in literature papers concerning solid solutions in CA_2 phase, besides the solution of Fe^{3+} (14), thus the isomorphism of C_3A was taken as an example. Some basis for this approach was some similarities of both structures, principally the Na^+ location at the centres of the rings, formed of AlO_4 tetrahedra. It was no great choice of the quantity of minor components so the constant addition was used, namely 10 g of alkali metals and alkaline-earth metals carbonates for 155.8 g of CA_2 . It must be noted that the concentration of minor components in aluminate phase will increase with their content in the bath (16). For this reason the addition close to saturation can cause the formation of minor components proper phases. In case of their formation they can be used as standard for quantitative determination of minor components in solid solutions. The following admixtures were used: alkali metals – lithium, sodium,

3.2. Skład fazowy próbek oznaczony rentgenograficznie

Analiza rentgenograficzna dała następujące wyniki:

Próbki	Fazy	Próbki	Fazy
A	CA ₂ , CA ₆	Ia [z potasem]	CA ₂
B	CA ₂ , CA ₆	Ib [z magnezem]	CA ₂ [992%, MA 0.8%]
C	CA ₂ , CA ₆	Ic [z barem]	CA ₂ , BaCa ₂ Al ₈ O ₁₅
E	CA ₂ , CA ₆	Id	CA ₂ , CA ₆
		II [z litem]	CA ₂ , CA
		III	CA ₂ [97.9%], CA ₆ [2.1%]

D1 – CA₂, CA, MA [próbka z magnezem]

D2 – CA₂, CA [próbka z litem]

D3 – CA₂, CA [próbka z sodem]

D4 – CA₂ [próbka z potasem]

D5 – CA₂, CA₆ [próbka z żelazem]

D6 – CA₂, BaAl₂O₄, BaCa₂Al₈O₁₅ [próbka z barem]

D7 – CA₂, CA [próbka ze strontem]

D8 – CA₂, CA, CaAl₂Si₂O₈ [próbka z krzemionką]

Z przeprowadzonych analiz rentgenograficznych wynika, że wszystkie próbki były co najmniej dwufazowe, z wyjątkiem próbki z domieszką potasu, która składała się jedynie z CA₂. Zawierały one jako drugą fazę bądź CA₆ lub CA. Wnika stąd, że uzyskanie jednofazowej próbki jest trudne. Wiąże się to niewątpliwie z brakiem fazy ciekłej, która w mieszaninie o składzie odpowiadającym CA₂ pojawia się w temperaturze około 1760°C, a więc około 200°C powyżej temperatury prażenia zestawów. Stąd występuje tendencja do powstawania CA, która tworzy się w temperaturze niższej o około 160°. Trudno natomiast wyjaśnić pojawianie się fazy CA₆, można jedynie przypuszczać, że powstaje ona wokół grubszych ziarenek Al₂O₃ w wyniku pokrywania ich powierzchni warstewkami produktów reakcji z CaO, o coraz większej zawartości glinu (17). Tych faz dodatkowych jest mało, na przykład w próbce bez domieszki stwierdzono 2,1% CA₆ i w związku z tym z bilansu materiałowego wynika konieczność obecności w tej próbce niewielkich ilości CA, około 0,16%. Jest on poniżej progu wykrywalności rentgenograficznej.

Badania rentgenograficzne wykazały ponadto zwiększenie parametru *a* komórki elementarnej w przypadku podstawień izomorficznych Al przez Fe i Si oraz Ca przez Sr i Ba. Pokazano to na rysunku 4. Wszystkie te jony domieszkowe mają promienie większe od jonów wapniowych [Ba, Sr] i glinowych [Fe]. Jedynie krzem ma mniejszy promień jonowy od glinu i równocześnie występuje różnica wartościowości, co może być zrównoważone w różny sposób na przykład przez powstawanie wakancji, lub obecność jonów w pozycjach międzywęzłowych. Największy wzrost objętości

potassium; alkaline-earth metals – barium, strontium, magnesium and additionally. Iron and silica, the last two added as oxides.

Chromium, which isomorphism with aluminium is known, was not used because the law defining the threshold value on the level of 2 ppm for Cr⁶⁺ presents a serious production problem, forcing the producers to the obligation of using special reducers.

3.2. X-ray samples phase composition

The results of X-ray analyses were the following:

Samples	Phases	Samples	Phases
A	CA ₂ , CA ₆	Ia [with potassium]	CA ₂
B	CA ₂ , CA ₆	Ib [with magnesium]	CA ₂ [992%, MA 0.8%]
C	CA ₂ , CA ₆	Ic [with barium]	CA ₂ , BaCa ₂ Al ₈ O ₁₅
E	CA ₂ , CA ₆	Id	CA ₂ , CA ₆
		II [with lithium]	CA ₂ , CA
		III	CA ₂ [97.9%], CA ₆ [2.1%]

D1 – CA₂, CA, MA [with magnesium]

D2 – CA₂, CA [with lithium]

D3 – CA₂, CA [with sodium]

D4 – CA₂, [with potassium]

D5 – CA₂, CA₆ [with iron]

D6 – CA₂, BaAl₂O₄, BaCa₂Al₈O₁₅ [with barium]

D7 – CA₂, CA [with strontium]

D8 – CA₂, CA, CaAl₂Si₂O₈ [with silica]

The results of X-ray analyses show that all samples contain at least two phases, with exception of the sample with potassium, which was composed only of CA₂. The second phase was CA or CA₆. However the content of these secondary phases is very small, not exceeding 3%. It is probably caused by the lack of the melt, which in the mixture of composition equal CA₂ is formed at 1760°C, thus at temperature about 200°C higher than the burning temperature. In this condition privileged is the formation of CA, which melting point is at temperature about 160° lower. On the other hand the formation of CA₆ is not so clear; it can be only admitted that it is formed as a result of aluminate layers formation on the surface of alumina oxide grains as a reaction product with CaO (17). From material balance results that if CA is formed some quantity of CA₆ must be formed and conversely.

X-ray examinations have shown that the replacement of aluminium and calcium ions in the lattice by minor components causes the increase of elementary cell dimensions, found in case of iron, silicon strontium and barium. It is shown in Fig. 4. All these cations have the radius greater than calcium [Ba and Sr] or aluminium [Fe]. Only silicon has the radius lower than alumina, but the difference in valence causes the necessity of vacancies formation or appearance.

komórki zaznaczył się w przypadku próbki z domieszką żelaza. Tej domieszki było najwięcej w roztworze stałym w dwuglinianie wapniowym, właśnie w tej próbce.

3.3. Analizy rentgenowskie w mikroobszarach próbek

Przeprowadzono obserwacje zglądów wykonanych z wyciętych ze spieków próbek pod elektronowym mikroskopem skaningowym oraz ilościowe analizy rentgenowskie [EDS]. Te analizy pozwoliły na oznaczenie zawartości domieszek w roztworze stałym w fazach glinianowych, przede wszystkim w CA_2 . Tok oznaczeń składu różnych faz w próbkach pokazano na przykładzie zglądu z domieszką MgO [próbka D1]. Pokazano także te próbki w których domieszki utworzyły własne związki, jak to miało miejsce na przykład w przypadku baru. W przypadku innych próbek ograniczono się do podania zawartości domieszek w roztworach stałych.

Na rysunku 5 pokazano obraz zglądu próbki D1. Widać, że próbka jest trójfazowa. Obecny jest spinel MA [mały kryształ, punkt 3] oraz dwa gliniany: CA [mikroobszary jaśniejsze, na jednym punkcie 1] i CA_2 [obszary ciemniejsze, punkty 2,5]. Analizy półilościowe oraz składy wynikające z analiz rentgenowskich podano na kolejnych rysunkach od 6 do 8 i w tablicach 1 i 2.

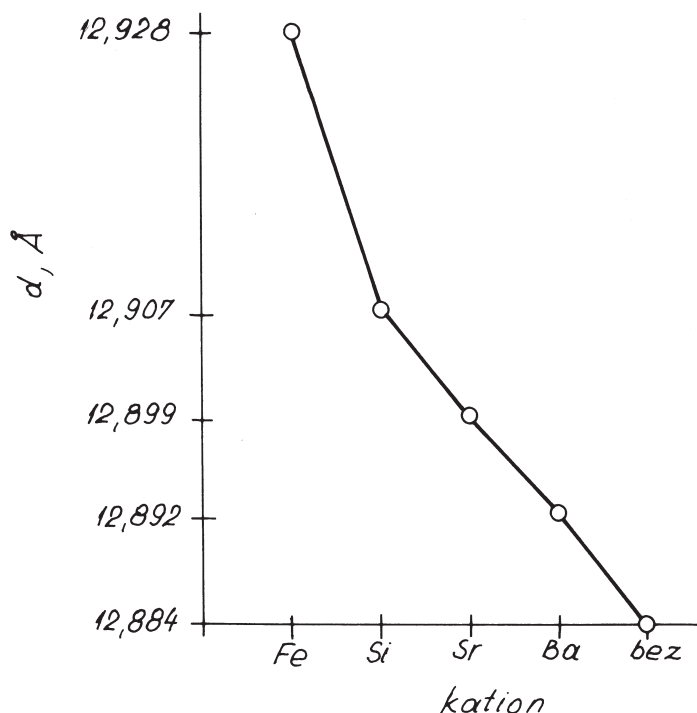
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów można przyjąć następujące zawartości magnezu w dwu fazach glinianowych. Ich zawartości zostały skorygowane w oparciu o analizę spinelu.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY FAZ W PRÓBCE DOTOWANEJ MAGNEZEM

CHEMICAL COMPOSITION OF THE PHASES IN THE SAMPLE WITH MAGNESIUM

Faza / Phase	Zawartość składników, w % masowych / Content of component, mass %		
	Al_2O_3	CaO	MgO
CA	65,0	33,4	1,60
CA_2	78,5	20,7	0,75
MA	71,7	1,2	27,1



Rys. 4. Zmiana parametru a komórki elementarnej w przypadku zastępowania Al i Ca

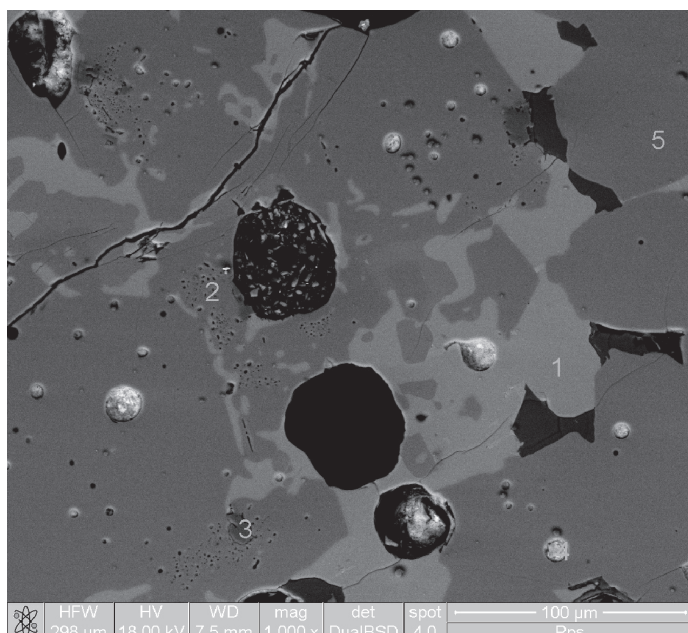
Fig. 4. Change of lattice parameter caused by calcium and alumina replacement

rence of ions in interstitial positions. The biggest change of d value was found in case of iron, which content in CA_2 was high.

3.3. X-ray microanalyses

The observation of polished sections, prepared from all samples after burning, were analysed under scanning electron microscopy SEM and X-ray microanalyses were executed. Using these microanalyses the concentration of minor components were measured in calcium aluminates, chiefly in CA_2 . The methods of samples examination are shown on the example of calcium bialuminate with magnesium addition [sample D1]. Some others examples are also included, in case of samples in which minor phases were present. In other samples only the content of minor components in solid solution is depicted in Table 2.

On Figure 5 the image of polished section of sample D1 is shown. It is clearly seen that the sample contains three phases. Small



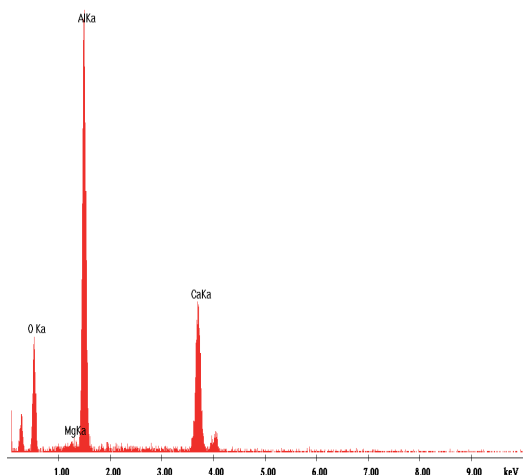
Rys. 5. Zgląd fragmentu próbki D1 z dodatkiem magnezu. Ciemniejsze obszary oznaczone punktami 2 i 5 CA_2 , jaśniejsze obszary [punkt 1] CA, ciemny kryształ spinelu MA [punkt 3]

Fig. 5. Polished section of the fragment of D1 sample with magnesium addition. Darker microareas designated 2 and 5 CA_2 , brighter microareas [point 1] CA, dark crystal MA [point 3]

Faza zawartość Mg wyrażona jako MgO

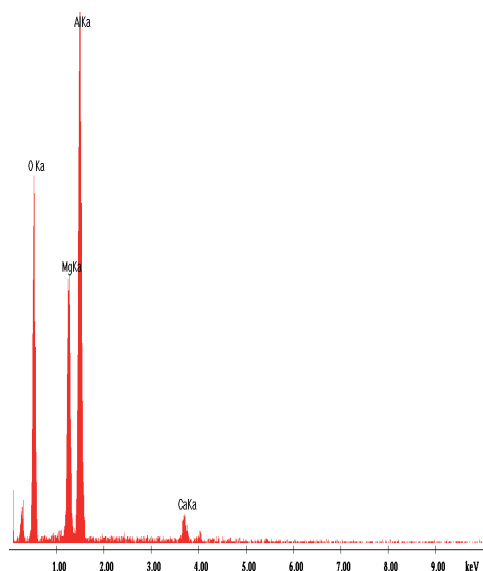
CA₂ 0,75% mas.

CA 1,60% mas.



Rys. 6. Analiza półilościowa w punkcie 1 preparatu D1. Analiza odpowiada fazie CA

Fig. 6. Semiquantitative analysis in point 1 of D1 sample Analysis corresponds to CA



Rys. 7 Preparat D1. Analiza półilościowa w punkcie 3, który znajduje się na polu spinelu MgOAl₂O₃

Fig. 7. Polished section of D1. Analysis in point 3 in MA crystal

Zawartość wszystkich innych zbadanych domieszek w roztworach stałych podano w tablicy 2.

W próbce z dotowanej litem nie znaleziono tej domieszki, która, jak to już wspomniano uległa prawdopodobnie sublimacji. Lit spełnił jednak dobrze rolę mineralizatora, gdyż w próbce zdecydowanie przeważała faza CA₂, a występowały bardzo niewielkie ilości CA.

Próbka z domieszką sodu była złożona prawie wyłącznie z fazy CA₂ z bardzo nieznaczną zawartością CA. Sporadycznie występują także w preparacie bardzo niewielkie wtrącenia fazy trójskładnikowej będącej glinianem sodowo-wapniowym.

crystals of spinel MA were found [point 3] and two aluminate phases: CA [brighter microareas, on one point 1] and CA₂ [darker microareas, points 2,5]. The semi quantitative analyses and the results of X-ray microanalyses are presented on Figures 6 to 8 and in Tables 1 and 2. From the analyses the following content of magnesium in aluminate phases was found:

Phase magnesium content as MgO

CA₂ 0.75 mass %

CA 1.60 mass %

The magnesium content was corrected on the basis of spinel analysis.

The content of all remaining minor component in solid solution, which were examined, is depicted in Table 2.

Tablica 2 / Table 2

ZAWARTOŚCI DOMIESZEK W ROZTWORACH STAŁYCH W 1550°C

THE CONTENT OF MINOR COMPONENTS IN SOLID SOLUTION AT 1550°C

Domieszka Minor component	Faza i zawartość domieszki w % masowych Phase and admixture content in mass%		
	CA	CA ₂	CA ₆
Na ₂ O ¹	0,48	0,40	----
K ₂ O	1,88	0,80	1,44
Fe ₂ O ₃ ²	2,70	3,17	6,86
SiO ₂ ³	----	7,90	0,77
SrO ⁴	1,88	4,24	----
BaO ⁵	----	2,03	

Uwagi: ¹ mała domieszka fazy bogatej w sód, ² dodatek Fe₂O₃ 6,42 %, ³ niewielka domieszka gehlenitu, ⁴ dodatek SrO 4,3 %, ⁵ obecność faz domieszkowych bogatych w bar

Remarks: ¹ small content of the phase rich in sodium, ² addition of Fe₂O₃ equal 6.42%, ³ small content of gehlenite, ⁴ addition of SrO 4.3%, ⁵ low content of phases rich in barium

In the sample with lithium after burning no lithium was found, which sublimated during heating. Lithium appeared as good mineralizer, because this sample was practically composed only of CA₂ with extremely small CA admixture.

The sample with sodium addition was also composed almost exclusively of CA₂ with very small admixture of CA. Sporadically small inclusions of three-component phase of sodium-calcium aluminate were found.

In the sample with potassium admixture the pronounced majority of CA₂ was determined, with very small content of CA and CA₆. Also very seldom small particles of corundum were found.

The sample with iron has pseudotetragonal crystals of CA₂ with Fe³⁺ in solid solution. Matrix is poorer in these cations, and pseudotetragonal crystal richer. The content of this admixture in solid solution in several calcium aluminate phases is also given in table 2.

W próbce z dodatkiem potasu występuje zdecydowana przewaga CA_2 z bardzo niewielką domieszką CA i CA_6 . Znalaziono także bardzo małe wtrącenia cząstek korundu.

W próbce zawierającej domieszkę żelaza występują pseudotetragonalne kryształy CA_2 zawierające w roztworze stałym Fe^{3+} . W matrycy jest mniej Fe^{3+} , a w kryształach o pokroju tetragonalnym więcej. Zawartość żelaza, przeliczona na Fe_2O_3 , w poszczególnych fazach glinianowych zamieszczono w tabelicy 2.

Badania próbki z dodatkiem strontu wykazały, że roztwór stały tej domieszki w CA_2 zawiera 4,24% SrO. Zawartość strontu jest wyższa w CA_2 i w niektórych kryształach tej fazy znalaziono nawet 4,57% SrO. Natomiast w CA zawartość SrO jest niższa najwyższą znalezioną zawartość wyniosła 1,88%.

W próbce zawierającej dodatek 6% SiO_2 stwierdzono rentgenograficznie, obok głównej fazy CA_2 i domieszkowej CA_6 , bardzo małą ilość gehlenitu.

Zawartość krzemu w roztworze stałym, przeliczona na SiO_2 , w poszczególnych glinianach jest pokazana w tabelicy 2.

Jak wynika z przeprowadzonych analiz rentgenowskich próbki z domieszką BaO zawartość baru w roztworze stałym w CA_2 jest bardzo zmienna i waha się w szerokich granicach od 0,67% do 2,03% BaO. Natomiast bar wykazuje silną tendencję do tworzenia własnej fazy w formie glinianu barowego, lub glinianu wapniowo-barowego. Obecność obu tych faz wykryto rentgenograficznie w niektórych próbkach.

4. Właściwości fizyczne próbek zaczynów

Z otrzymanych spieków przygotowano zaczyny o stosunku w/c = 0,4 i oznaczono ich mikrotwardość metodą Vickersa. Wyniki podano w tabelicach 3 i 4.

Tablica 4 / Table 4

MIKROTWARDOŚĆ PRÓBEK ZACZYNÓW PO 7 DNIACH

MICROHARDENESS OF THE PASTES AFTER 7 DAYS OF MATURING

Próbki dotowana Admixture	Mikrotwardość Microhardness MPa
Potasem / Potassium	22,4
Magnezem / Magnesium	65,9
Barem / Barium	33,2
Bez domieszki** / Without admixture**	9,7
Bez domieszki* / Without admixture*	62,7
Bez domieszki** / Without admixture**	9,1

Uwagi: * rentgenograficznie wykrywalna domieszkowa faza CA , **rentgenograficznie wykrywalna faza domieszkowa CA_6

Remarks: * X-ray detectable admixture of phase CA in burned samples, ** X-ray detectable admixture of phase CA_6 in burned samples

Tablica 3 / Table 3

MIKROTWARDOŚCI ZACZYNÓW Z WYBRANYCH SPIEKÓW Z RÓŻNYMI DODATKAMI

MICROHARDENESS OF THE PASTES PREPARED OF SAMPLES WITH DIFFERENT ADMIXTURES

Próbka z domieszką Admixture	Mikrotwardość, MPa Microhardness, MPa		
	Po 3 dniach After 3 days	Po 7 dniach After 7 days	Po 28 dniach After 28 days
Litu Lithium	12,5	6,9	8,3
Sodu* Sodium*	18,5	24,6	42,7
Potasu* Potassium*	14,2	24,6	49,7
Krzemu** Silicium**	4,6	9,4	14,8
Bez dodatku** Without admixture**	9,6	9,6	36,3

Uwagi: * rentgenograficznie wykrywalna domieszkowa faza CA , **rentgenograficznie wykrywalna faza domieszkowa CA_6

Remarks: * X-ray detectable admixture of phase CA in burned samples, ** X-ray detectable admixture of phase CA_6 in burned samples

The results of examination of the sample with strontium admixtures have shown, that the solid solution of this minor component in CA_2 has 4.24% of SrO. The content of strontium in CA_2 is higher and in some crystals of this phase even 4.57% of SrO was found. On the other hand the content of strontium in CA is lower and the higher measured concentration was 1.88%.

In sample containing 6% of SiO_2 the small admixture of gehlenite was X-ray detected. The content of silicium, calculated as SiO_2 is depicted in Table 2.

From the results of X-ray microanalyses of the sample with BaO admixture it was clear that the content of this cation is very changeable in CA_2 aluminate and is in the range from 0.7% to 2.0% of BaO. On the other hand barium demonstrate a strong tendency for proper phase formation as barium aluminate or calcium-barium aluminate. The presence of both phases was X-ray proved in some samples.

4. Physical properties of some pastes

From the burned samples the pastes were prepared with w/c ratio equal 0.4 and the microhardness was measured using Vickers method. The results are presented in Tables 3 and 4.

In Table 4 the microhardness of pastes produced of burned samples with half of the quantity of admixtures were shown. The samples contained lower addition of potassium, magnesium, and barium.

The analysis of the results gives several suggestions. The general remark is that the measured microhardness of the samples

W kolejnej tablicy 4 przedstawiono zmierzoną mikrotwardość próbek zaczynów sporządzonych ze spieków z mniejszym o połowę dodatkiem potasu, magnezu i baru oraz bez domieszki, po 7 dniach twardnienia.

Analiza wyników pozwala na poczynienie szeregu spostrzeżeń. Ogólna uwaga jest taka, że zmierzona mikrotwardość dała we wszystkich przypadkach niezłe wyniki. Badane próbki można podzielić na trzy grupy. Bardzo dobrą twardość w całym badanym okresie wykazały dwie próbki dotowane potasem i sodem. Mają one bardzo dobrą twardość, a więc wytrzymałość na ściskanie, już po dwóch dniach, wzrastającą znacznie do 28 dni. Nieco lepsze właściwości po dwóch dniach twardnienia ma próbka dotowana sodem, lecz po 7 dniach mikrotwardość obu próbek jest identyczna. Natomiast po 28 dniach wytrzymałość jest wyższa w przypadku próbki dotowanej potasem. Obie próbki jako fazę domieszkową zawierają CA, która znana jest z osiągania znacznych wytrzymałości tak wczesnych, po dwóch dniach, jak i po dłuższych okresach twardnienia, a więc po 28 dniach. W omówieniu literatury wspomniano, że obecność w reagującym zaczynie fazy CA przyspiesza równocześnie hydratację fazy CA_2 . Jest to więc wygodna metoda technologiczna przyspieszająca reakcję hydratacji cementu opartego głównie na fazie CA_2 (4). Te próbki dające zaczyny o najlepszych właściwościach mają niewielkie domieszki sodu lub potasu co również może mieć pozytywny wpływ na hydratację przez podniesienie pH fazy ciekłej. Natomiast próbka dotowana magnezem zachowuje się nietypowo i jej twardość maleje drastycznie po 7 dniach, aby wzrosnąć nieznacznie po 28 dniach twardnienia. W oparciu o przeprowadzone badania nie można tego wyjaśnić, wymaga to dalszych badań.

Oznaczono także jakościowy skład fazowy zaczynów po 7 dniach twardnienia metodą rentgenograficzną. Wszystkie próbki zawierały znaczne ilości fazy CA_2 , która nie uległa hydratacji, a jako główne hydraty hydrogranat oraz wodorotlenek glinu.

5. Szybkość twardnienia CA_2 w wodzie zarobowej o różnym składzie

Doświadczeniami objęto próbkę, bez domieszki, którą uprzednio wypalono ponownie w temperaturze $1550^\circ C$, utrzymując w tej temperaturze przez 4h. Oznaczony rentgenograficznie skład fazowy był następujący: CA_2 – 98,4% i CA_6 – 1,6%. Próbkę po zmieleniu do powierzchni $400\text{ m}^2/\text{kg}$ zarobiono roztworem, który zawierał kolejno KOH (VIa), NaOH (VIb) i $Ca(OH)_2$ (VIc) w ilości 1 mol wodorotlenku / litr wody. Stosunek w/c zaczynów wynosił 0,34 w przypadku zaczynu z KOH, natomiast 0,39 w przypadku zaczynu z NaOH oraz 0,38 w przypadku $Ca(OH)_2$, i czystej wody. Z zaczynów wykonano małe beleczki o wymiarach $20 \times 20 \times 100\text{ mm}$ w celu zmierzenia mikrotwardości i wytrzymałości na zginanie.

Uzyskane wyniki można skomentować następująco. Dodatek wodorotlenków sodu i potasu [wzrost pH do 13,3] znacznie przyspiesza reakcję CA_2 z wodą i daje dużą wytrzymałość na zginanie po 3 i 7 dniach. Jednak po 28 dniach wytrzymałość ta znacznie

is relatively good. The tested samples can be divided into three groups. Very good microhardness in all examined period have the samples with potassium and sodium admixtures. They have a very good hardeness, thus the compressive strength, already after two days and increasing till 28 days. A little better results after two days has the sample with sodium, but after 7 days the microhardness of both samples is the same and after 28 days is higher of the sample with potassium. Both samples had as a minor phase CA, which is known to have good early strength, but also after longer period i.e. after 28 days. In the literature discussion it was stated that the presence of CA phase in the paste accelerates the CA_2 hydration. Thus admixture of CA in cement very rich in CA_2 is a good technological method to accelerate its hydration (4). These samples which give the paste with good properties have small admixtures of sodium and potassium which also can have positive effect on cement hydration, giving solution with higher pH. The sample with magnesium presents the untypical behaviour, its microhardness is drastically decreasing after 7 days of maturing and then slightly increasing after 28 days. The explanation of this change needs further studies.

The X-ray examination of pastes phase composition after 7 days of hydration has shown that all the samples contained high amount of unreacted CA_2 and as main hydrate hydrogranat and alumina hydroxide.

5. Hardening rate of CA_2 in mixing water solution of different composition

This experiment covered the sample without admixture which was once more burned at $1550^\circ C$ and heated at this temperature 4 hours. Its X-ray composition was as follows: CA_2 98.4% and CA_6 1.6%. The sample, after grinding to $400\text{ m}^2/\text{kg}$ was mixed with the solution, which contained successively KOH [VIa], NaOH [VIb] and $Ca(OH)_2$ [VIc] in concentration of 1 mole of hydroxide in liter of water. The w/c ratio was: in case of KOH 0.34, 0.39 in case of NaOH and 0.38 in case of $Ca(OH)_2$ and water. The pastes were moulded to have the dimension $20 \times 20 \times 100\text{ mm}$ and the microhardness as well as bending strength were measured. The results are depicted in Tables 5 and 6.

The obtained results can have the following remarks. The solution of sodium and potassium hydroxide [increase of pH to 13,5] accelerates significantly the reaction of CA_2 with water and increases the bending strength after 3 and 7 days. However after 28 days the strength falls down, which must lead to the destruction of samples. It is probably caused with the formation of water soluble sodium and potassium aluminates. On the other hand the strength of the samples matured in calcium hydroxide solution is systematically growing up to 28 days. This solution could be applied in production of refractory concretes as the mixing water.

X-ray determination of the phase composition of the pastes after 7 days of hardening in different solution gives the following results: Water – 62.4% of CA_2 , 4.4% of CA_6 , 33.2% of gibbsite,

spada, co musi prowadzić do zniszczenia próbek. Prawdopodobnie wiąże się to z powstawaniem rozpuszczalnych w wodzie glinianów sodu i potasu. Natomiast wytrzymałość próbek dojrzewających w roztworze wodorotlenku wapniowego systematycznie wzrasta do 28 dni. Ten roztwór można byłoby wykorzystywać przy sporządzaniu betonów ogniotrwałych jako wodę zarobową.

Tablica 5 / Table 5

MIKROTWARDOŚĆ ZACZYŃÓW

MICROHARDENESS OF THE PASTES

Próbka Sample	Po 7 – dniach After 7 days		Po 28 – dniach After 28 days	
	Mikrotwardość Microhardness MPa	Odch. Stand. Standard deviation	Mikrotwardość Microhardness MPa	Odch. Stand. Standard deviation
Woda Water	5,5	1,4	7,6	2,0
Vla	8,1	1,2	9,6	1,7
Vlb	9,3	1,4	7,2	1,1
Vlc	5,1	0,7	6,8	1,5

Tablica 6 / Table 6

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE ZACZYŃÓW

BENDING STRENGTH OF THE PASTES

Próbka Sample	Wytrzymałość na zginanie, MPa Bending strength, MPa		
	Po 3 dniach After 3 days	Po 7 dniach After 7 days	Po 28 dniach After 28 days
Woda Water	1,93	5,78	8,26
Vla	--	22,6	2,13
Vlb	25,0	29,2	1,29
Vlc	5,3	6,78	11,27

Oznaczony rentgenograficznie skład fazowy próbek zaczynów po 7 dniach twardnienia w różnych roztworach był następujący:

Woda – 62,4% CA₂, 4,4% CA₆, 33,2% gibbsyt,

Vla – 35,7% CA₂, 2,1% CA₆, 14,5% hydrogranat, 47,7% gibbsyt,

Vlb – 43,8% CA₂, 3,0% CA₆, 7,7% hydrogranat, 45,5 gibbsyt,

Vlc – 43,2% CA₂, 3,7% CA₆, 53,1% gibbsyt.

Ze składu fazowego zaczynów wynika znaczne przyspieszenie hydratacji w roztworach o wysokim pH. Zgadza się to dobrze z wynikami pomiarów mikrotwardości i wytrzymałości. W próbkach zarobionych wodą i roztworem Ca(OH)₂ nie wykryto rentgenograficznie uwodnionych glinianów wapniowych. Obecność gibbsytu wykazuje jednak, że muszą one występować w tych zaczynach, prawdopodobnie w formie bezpostaciowej.

Vla – 35.7% of CA₂, 2.1% of CA₆, 14.5% hydrogarnet, 47.7% gibbsite,

Vlb – 43.8% of CA₂, 3.0% of CA₆, 7.7% hydrogarnet, 45.5 gibbsite,

Vlc – 43.2% of CA₂, 3.7% CA₆, 53.1% gibbsite.

From the phase pastes composition it is clearly seen the hydration acceleration in solutions of high pH. It correlates well with the measured microhardness and strength of samples. In the samples hydrating in water and Ca(OH)₂ solution no X-ray detectable calcium aluminate hydrates were found. However, the presence of gibbsite is the proof that calcium aluminate hydrates must be formed in these pastes, probably in amorphous form.

6. Summarizing and conclusions

The synthesis of CA₂ occurs only at high temperature, at about 1550°C, and even at that temperature it is the solid state reaction. However, CA₂ can be formed at lower temperature, namely at 1400°C, but it requires complicated technology, which embraces firstly the hydration of CA or pure CAC rich in this phase with addition of Al(OH)₃ and burning of obtained hydrates.

The formation of CA as a minor phase in burned samples has the positive effect on CA₂ reactivity with water and accelerate hydration. It is the simplest technological method, which can be applied in the production of high alumina cement, assuring high hydraulic activity.

The phase CA₂ takes small amount of minor ions in form of solid solution, the exceptions being iron and strontium. It could be expected in case of both ions on the basis of earlier research, which demonstrated that strontium substitute calcium in several phases, forming seldom its own phases. On the other hand the iron tendency to replace aluminium in different compounds is well known, particularly in the system CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃.

The admixtures which were tested in this study form solid solution with CA₂ in concentration depicted in Table 2. To the presented in this table results the following comments can be added. The iron can form the solid solution of high concentration which could be expected from easy substitution of this ion with aluminium. Also Dayal (14) found 5.7% of Fe₂O₃ in solid solution in CA₂. Also strontium can form the solid solution of high concentration because it can replace calcium in several phases. Discussing the content of potassium in solid solution it must be remembered that it is known of great vapour pressure at elevated temperature and can easily sublimate, which cause that its content in solid solution may be very changeable and rather low. On the other hand the solid solution of silicon can have only limited concentration because it has the tendency for gehlenite formation, which is inert in water at normal conditions. Also barium forms very easily aluminates, which presence were found in sample with this addition, thus its concentration in solid solution must be low. Finally lithium completely sublimated at 1550°C.

6. Podsumowanie i wnioski

Synteza dwuglinianu wapniowego wymaga wysokiej temperatury, około 1550°C, biegnie bowiem w stanie stałym. Wprawdzie można uzyskać CA₂ w znacznie niższej temperaturze wynoszącej około 1400°C, jednak wymaga to stosowania dosyć skomplikowanej technologii, polegającej na hydratacji cementu glinowego z dodatkiem Al(OH)₃ i prażeniu uzyskanych hydratów.

Powstawanie CA jako fazy domieszkowej w spiekach ma korzystny wpływ na reaktywność CA₂ w stosunku do wody i przyspiesza jego hydratację. Jest to najprostsza metoda technologiczna, którą można wykorzystać w produkcji cementu bogatego w dwuglinian wapniowy, zapewniającego mu dostateczną aktywność hydrauliczną.

Faza CA₂ przyjmuje niewielkie ilości jonów domieszkowych w formie roztworów stałych, a wyjątek stanowią jedynie żelazo i stront. Można tego było oczekiwać w stosunku do obu jonów w oparciu o wcześniejsze badania, z których wynika, że stront podstawia wapń w wielu fazach, sam stosunkowo rzadko tworząc własne związki. Natomiast tendencja jonów żelaza i glinu do izomorficznego zastępowania w związkach z wapniem wynika z licznych badań, na przykład układu CaO-Al₂O₃ – Fe₂O₃.

Poszczególne domieszki, które zostały objęte badaniami, tworzą roztwory stałe z CA₂, których wartości podano w tablicy 2. Podane w tablicy 2 wartości można opatrzyć następującym komentarzem; żelazo może tworzyć roztwory stałe o większym stężeniu co wynika z łatwego zastępowania się jego jonów z jonami glinowymi. Także Dayal (15) podaje, że zawartość żelaza w roztworze stałym w CA₂ może wynosić 5,7%. Również stront może występować w roztworze stałym znacznie większej zawartości jest bowiem znany z tego, że podstawia wapń w różnych fazach, na przykład w gipsie. Omawiając zawartość potasu trzeba pamiętać, że jest on znany z dużej prężności pary w związku z czym łatwo sublimuje, co powoduje, że jego zawartość w roztworze stałym może być bardzo zmienna i niezbyt duża. Natomiast roztwory stałe krzemu mogą zawierać jedynie nieznaczne ilości tego pierwiastka bowiem ma on tendencję go tworzenia gehlenitu, który nie reaguje z wodą w normalnych warunkach. Także bar tworzy bardzo łatwo połączenia z glinem, których obecność stwierdzono w próbkach CA₂. Z tego względu jego zawartość w roztworze stałym może być nieznaczna. W końcu lit całkowicie wysublimował w temperaturze 1550°C.

Wszystkie badane domieszki w roztworach stałych nie wykazały zauważalnego wpływu na aktywność hydrauliczną dwuglinianu wapniowego. Można w tym miejscu przypomnieć kontrowersyjne wyniki dotyczące wpływu roztworu stałego sodu na szybkość reakcji z wodą glinianu trójwapniowego (18). Jak wiadomo jony sodowe, oprócz podstawiania jonów wapniowych w węzłach sieci C₃A, lokują się w pustych przestrzeniach wewnątrz pierścieni [Al₆O₁₈]. Jest wysuwana hipoteza, że to właśnie te jony w położeniach międzywęzłowych zmniejszają szybkość reakcji glinianu z wodą.

All tested minor components in solid solutions had no remarkable influence on hydraulic activity of calcium bialuminate. It can be herein reminded the controversial results of sodium solid solutions in tricalcium aluminate on its hydration rate (18). As it is known part of sodium ions are located at the centres of the Al₆O₁₈ rings. The hypothesis is presented that these ions in interstitial sites decrease the rate of hydration of C₃A.

The water solutions with high pH about 13.5 in case of sodium and potassium and 12.5 in case of Ca(OH)₂ accelerate significantly the CA₂ hydration. The practical application can, however found principally calcium hydroxide, because two remaining hydroxides cause rapid decrease of strength after 7 days as a result of potassium and sodium aluminate formation, which is soluble in water.

The important conclusion which can be drawn from the results of experiments are the following:

- Synthesis can be executed in such conditions as to obtain CA₂ with CA phase admixture, which accelerate the hydration of CA₂,
- In the production of concrete the solution of calcium hydroxide can be used as mixing water, or the addition of 2-3% of active lime in relation to cement.

Badania przedstawione w niniejszej pracy były finansowane ze środków Departamentu Badań Naukowych w ramach projektu nr 3 T08D 055 29.

Literatura / References

1. P.Boch, S. Masse, N. Lequeux, Calcium Aluminate Cements 2001, p. 446, IOM Communications, London 2001.
2. S. Duszak, Ceramika/Ceramics, vol. 80, s.675, 2003.
3. H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, London 1990.
4. A.K. Chatterjee, Calcium Aluminate Cements 2001, p. 37, Communications, London 2001.
5. T.W. Song, S.H. Choi and K.S. Han, Proc. Intern. Symp. CAC, s. 372, E&FN Spon, London, July, 1990.
6. I.N. Chakraborty and A.K. Chattopadhyay, Calcium Aluminate Cements 2001, p. 25, IOM Communications, London 2001.
7. Jeanne, Rev. Mat. Constr. 1968, (629), 53.
8. C. M. George, w „Structure and Performance of Cements“ (red. P. Barnes), s. 415, Appl. Science Publ., London 1983.
9. G.A. Rankin and F.E. Wright, American Journal of Science, (4th series), 39, 1915, p. 1.
10. B. Tavasci, Chim. Ind. (Milan), 17, 1935.
11. K. Lagerqvist, S. Wallmark and A. Westgren, Zeitschr. Anorg. Allgem. Chem., 234, 19327, p. 1.
12. H. Pollmann, Calcium Aluminate Cements 2001, p. 79, IOM Communications, London 2001.
13. F.P. Buttler and H.F.W. Taylor, Il Cemento, 75, s. 147, 1978.

Roztwory wodne o dużym pH około 13,5 w przypadku sodu i potasu, a 12,5 w przypadku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ znacznie przyspieszają hydratację CA_2 . Jednak praktyczne wykorzystanie może znaleźć głównie wodorotlenek wapnia, gdyż dwa pozostałe wodorotlenki powodują szybki spadek wytrzymałości próbek po 7 dniach na skutek powstawania glinianów sodu i potasu, rozpuszczalnych w wodzie.

Najważniejsze wnioski jakie można wyciągnąć z przeprowadzonych badań są następujące:

- Synteza może prowadzić do uzyskania pewnej domieszki CA bowiem wpływa to przyspieszająco na hydratację CA_2 ,
- W procesie produkcji betonu można stosować roztwór wodorotlenku wapnia, lub dodatek aktywnego wapnia w ilości 2-3% w stosunku do masy cementu.

14. R. R.Dayal, Proc. 5th Intern. Symp. Chem.Cem., Tokyo, p. 349, 1965.

15. S. A. Rodger and D.D. Double, Cem. Contr. Res., 14, p. 73, 1984.

16. A.I. Bojkowa, V.A. Paragonowa, A.I. Domański, M.M. Piriutko, Cement, 8, s. 20, 1977.

17. A. Rouanet, ICCO Rio de Janeiro, t. II, s. 25, 1986.

18. M. Regourd, Il Cemento, 3, s. 323, 1978.

Warunki prenumeraty na 2009 r.

Wpłaty na prenumeratę można dokonywać na ogólnie dostępnych blankietach w Urzędach Pocztowych (przekazy pieniężne) lub Bankach (polecenie przelewu), przekazując środki na adres: Stowarzyszenie Producentów Cementu, 30-003 Kraków, ul. Lubelska 29, lok. 4/5.

Konto: PKO BP S.A. I O/Kraków nr 45 1020 2892 0000 5102 0226 6583

Na blankiecie wpłaty należy czytelnie podać nazwę zamawianego czasopisma, liczbę zamawianych egzemplarzy, okres prenumeraty oraz własny adres i nr NIP.

*

„**Cement-Wapno-Beton**” – dwumiesięcznik
Cena 1 egz. – 40 zł,

Prenumerata roczna – 240 zł

Prenumerata roczna – 160 € lub 240\$

*

Zamówienia na prenumeratę można przysłać bezpośrednio na e-mail lub faxem do redakcji podając adres i nr NIP. Ogłoszenia przyjmuje: Redakcja „Cement-Wapno-Beton”, ul. Lubelska 29, 30-003 Kraków, tel.: + 48 12 632 29 95; fax: +48 12 423 33 45.

Adres do korespondencji: Redakcja „Cement-Wapno-Beton”, ul. Lubelska 29, 30-003 Kraków
e-mail: cwb@polskicement.pl

*

Redakcja nie bierze odpowiedzialności za treść publikowanych ogłoszeń