

# Cementy Sorela i pokrewne.

## Część 2. Podział cementów pokrewnych do cementu Sorela

### Sorel and Related Cements.

### Part 2. Categorising Sorel-Related Cements

#### 1. Wprowadzenie

W części pierwszej opracowania (1) opisano cement, którego podstawowym składnikiem jest zasadowy chlorek magnezu (MOC). Materiał ten został wynaleziony przez Francuza Stanisława Sorela w 1867 roku (2) i od nazwiska wynalazcy określany jest jako cement Sorela. Część druga opracowania stanowi przegląd spoiw pochodnych, z których niektóre pochodzą z przełomu XIX i XX wieku. Jednakże stosunkowo niewiele spoiw typu cement Sorela znalazło zastosowanie na szerszą skalę i to właśnie nim poświęcony jest ten przegląd. Hydratacja tych cementów jest złożonym procesem, obejmującym rozpuszczanie i wytrącanie; zjawiska te zachodzą jednocześnie, podobnie jak w przypadku zasadowego chlorku magnezu. Reakcje topochemiczne nie mają większego znaczenia.

#### 2. Cement wapniowy tlenkowo–chlorkowy

Cementom z tlenkiem i chlorkiem wapnia (COC) jako podstawowymi składnikami poświęcono bardzo niewiele prac. Demediuk i współautorzy (3) stwierdzili, że reakcji drobno zdyspergowanego CaO z roztworem chlorku wapnia towarzyszy wiązanie. Tworzący się chlorek zasadowy, czego można było się spodziewać, wykazywał podobne właściwości jak zasadowy chlorek magnezu, ale z jakiejś przyczyny nie zyskał uznania (2). Niewątpliwie, cement z tlenkiem i chlorkiem wapnia powinien zostać przebadany, aby stwierdzić, czy możliwe jest dla niego znalezienie specyficznego obszaru zastosowań. Jak dotychczas, spoiwo to pozostaje jedynie zapomnianą ciekawostką technologiczną. Brak zainteresowania tym materiałem spowodował, że cement ten nigdy nie znalazł zastosowania ani jako materiał konstrukcyjny (np. na wylewki podłogowe), ani materiał do celów dekoracyjnych. Mieszanki MOC – COC są składnikami (obok takich materiałów jak węglany, i/lub fosforany) mieszanek typu Sorela, komponowanych *in situ*, określanych jako rozpuszczalny w kwasach cement magnezjowy (ASMC). I rzeczywiście, spoiwa te (ASMC) znalazły zastosowanie w pracach specjalistycznych w wiertnictwie (2).

#### 1. Introduction

In Part 1 magnesium oxychloride cement (MOC), which was first reported by the Frenchman Stanilaus Sorel in 1867 (1), has been comprehensively described (2). This cement is also commonly referred to as Sorel cement after its discoverer. In Part 2 various Sorel-related cements are highlighted. Some have been around since the 19<sup>th</sup> or early 20<sup>th</sup> century. However, relatively few Sorel-related cements have found suitable industrial application and these have been focused upon in this article. These cements commonly undergo complex hydration behaviour by way of dissolution and precipitation reactions that can often take place simultaneously rather than consecutively, just like MOC. Topotactic reactions are not normally encountered to any significant extent with these cements.

#### 2. Calcium Oxychloride Cement

There has been surprisingly little work done on calcium oxychloride cement (COC). Demediuk *et al.* (3) found that reaction of powdered calcium oxide with aqueous solutions of calcium chloride gave a calcium oxychloride cement. This oxychloride, perhaps not surprisingly, demonstrated similar binding to MOC, but, for whatever reason, this was considered to be unimportant. (2). Clearly, COC needs to be revisited in research, so as to find out whether it too could have some durable specialist niche applications. To date, COC appears only to be a forgotten technical curiosity. Lack of interest seems to be the reason why COC *per se* has apparently neither been applied in construction (like flooring) nor in architectural decoration. COC-MOC mixtures do effectively arise (along with some other materials like carbonates and/or phosphates) in the *in situ* Sorel cement type of composition that is called acid-soluble magnesia cement (ASMC). Indeed, ASMC has found some specialist applications in well cementing (2).

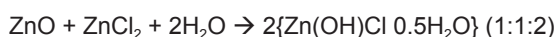
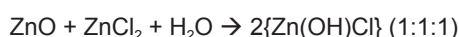
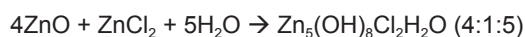
Calcium oxychloride cement (COC) shows similarities to MOC. However, unlike MOC, COC has to date found few architectural or other applications. No technical reasons have been forthcom-

Cement wapniowy tlenkowo - chlorkowy wykazuje podobieństwo do cementu magnezowego. Jednakże nie znalazł, jak dotąd, wielu zastosowań. Nie ma powodów natury technicznej dla braku zainteresowania tym materiałem. Również, w ślad za tym, brak jest rzetelnych studiów, które przyczyniłyby się do rozwoju wiedzy dotyczącej fizykochemii syntezy i struktury spoiw na bazie tlenku i chlorku wapnia. Potrzebne są badania, które pozwoliłyby odkryć dla tych materiałów „niszę aplikacyjną”, czy wskazać korzyści wynikające z ich stosowania.

### 3. Cement cynkowy tlenkowo–chlorkowy

Cement cynkowy tlenkowo - chlorkowy (ZOC) był właściwie pierwszym wytworzonym cementem z serii materiałów z tlenkami i chlorkami. Sorel opisał jego syntezę w 1855, dwanaście lat wcześniej, zanim ukazała się praca dotycząca cementu magnezowego (4). Badania nad tym cementem wstrzymano z uwagi na trudności w scharakteryzowaniu hydratów powstających wskutek powolnego rozpuszczania spoiwa w stężonych kwasach, na co nie miało wpływu podniesienie temperatury do punktu wrzenia. Hydratacja cementu z tlenkiem i chlorkiem cynku jako składnikami podstawowymi prowadzi do utworzenia szeregu produktów, którym przypisywano rozmaite wzory, ale jedynie w czterech przypadkach potwierdzono występowanie faz o zdefiniowanym składzie (5-8). Hydraty te to  $4\text{ZnO}\cdot\text{ZnCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (faza 5:1:8),  $3\text{ZnO}\cdot\text{ZnCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (faza 4:1:5),  $\text{ZnO}\cdot\text{ZnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (faza 1:1:1) i  $\text{ZnO}\cdot\text{ZnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (faza 1:1:2). Z uwagi na trudności w badaniu układu  $\text{ZnO}\cdot\text{ZnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  nie wyklucza się istnienia innych faz uwodnionych o różnej trwałości, w tym produktów przejściowych.

Reakcje chemiczne towarzyszące wiązaniu cementu cynkowego tlenkowo-chlorkowego można przedstawić w następujący sposób:



Jak stwierdził Sorell (7) (nie mylić z Sorelem) reakcja pomiędzy sproszkowanym ZnO i roztworem chlorku cynku jest nie tylko błyskawiczna, ale również silnie egzotermiczna. Reakcja ta jest zakończona na ogół po 20-30 minutach, chociaż Sorell pozostawiał materiał na cztery dni, aby osiągnąć stan równowagi i zanik faz przejściowych. Dane rentgenograficzne dla produktów typu 4:1:5, 1:1:1 i 1:1:2 można znaleźć w literaturze; fazom tym przypisuje się strukturę odpowiednio: romboedryczną, pseudoheksagonalną i jednoskośną (6-11).

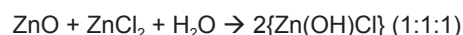
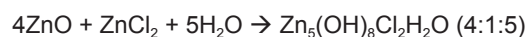
Jednakże, z uwagi na złożony skład produktów hydratacji cementów cynkowych tlenkowo - chlorkowych wyniki badań rentgenograficznych są bardzo dyskusyjne. Potrzebne będą w przyszłości badania dyfraktometryczne i krystalograficzne przy zastosowaniu lepszej aparatury, które pozwolą rozwiązać wątpliwości, jakie pojawiły się we wcześniejszych pracach dotyczących tego trudnego obszaru badawczego.

ing for this lack of apparent interest in the material. As a result, there do not so far appear to have been any significant definitive studies reported for developing a clear understanding of either the formation chemistry of COC or its detailed structure. More work needs to be carried out on this particular material to discover whether it could have any useful niche applications or other practical benefits *per se*.

### 3. Zinc Oxychloride Cement

Zinc oxychloride cement (ZOC) was actually the first of these oxychloride cements to be produced. Sorel reported its formation in 1855, twelve years before his paper on MOC was published (4). Investigations on ZOC had been impeded by difficulties in characterising the hydrates formed due to its slow dissolution in concentrated acids coupled with its being unaffected by boiling water. This had led to numerous compositions being proposed for the different hydrates in ZOC, but only four of these appear to have been suitably confirmed (5-8). The four hydrates confirmed are  $4\text{ZnO}\cdot\text{ZnCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (5:1:8 phase),  $3\text{ZnO}\cdot\text{ZnCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (4:1:5 phase),  $\text{ZnO}\cdot\text{ZnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1:1:1 phase) and  $\text{ZnO}\cdot\text{ZnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1:1:2 phase). Due to the difficulties of studying the  $\text{ZnO}\cdot\text{ZnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  system there may well be other zinc oxychloride hydrate materials of different stabilities that could have either transient or more stable existences.

The chemical reactions which produce ZOC can be summarised as follows:



Sorell (7) (*not to be confused with Sorel!*) reported that the cementitious reaction between ZnO powder and zinc chloride solution was not only rapid but strongly exothermic too. Reaction tended to be complete within 20-30 minutes, although Sorell allowed four days for equilibration to pass, and arose without any intermediate phases being observed. Some X-ray crystallographic have been reported in the technical literature for the 4:1:5, 1:1:1 and 1:1:2 forms, where rhombohedral layers, pseudo-hexagonal layers and monoclinic layers respectively have been considered (6-11).

However, there has been considerable uncertainty about the X-ray work undertaken with ZOC because of the complexities of the material. The structures formed need to be reinvestigated in the future using more accurate and up-to-date X-ray crystallography and diffraction examinations, in order to alleviate possible uncertainties in at least some earlier examinations in this difficult area of investigation.

The hydrated material is extremely hard. Of these four cement hydrates the 4:1:5 phase is very stable and insoluble, but is associated with poor workability. Conversely, the 1:1:2 phase is

Materiał hydratyzowany jest niezwykle twardy. Spośród czterech faz uwodnionych, jakie tworzą się podczas hydratacji tego typu cementów, faza 4:1:5 jest niezwykle trwała i trudno rozpuszczalna, co wiąże się ze słabą urabialnością. Z kolei faza 1:1:2 nie jest trwała w wodzie; skutkiem tego jest rozpuszczanie i ługowanie stwardniałego materiału, zwłaszcza, że obydwie wymienione produkty hydratacji występują na ogół równocześnie (8).

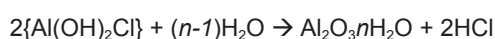
Problemy związane z naturą cementu z tlenkiem i chlorkiem cynku jako składnikami podstawowymi stały się przyczyną ograniczonej stosowalności, ponieważ cement ten nie wykazywał dostatecznej niezawodności, aby jego aplikacja na znaczną skalę mogła być brana pod uwagę. Wiele lat temu był to materiał stosowany w dentystyce, ale zrezygnowano z niego z uwagi na tę właśnie ograniczoną niezawodność, spowodowaną hydrolizą. W Wielkiej Brytanii stosowano cement z tlenkiem i chlorkiem cynku na powłoki tynków gipsowych w celu zapobiegania rozwojowi pewnych mikroorganizmów (grzybów powodujących butwienie). Sposób ten okazał się skuteczny, ale aplikacja tej zaniechano. Jednakowoż nigdy w Wielkiej Brytanii cementy z tlenochlorkiem cynku nie miały poważniejszego, handlowego znaczenia.

Nazwy „cement Sorela” nie kojarzono przez długi czas ze spoiwami na bazie tlenku cynku i chlorku cynku, chociaż to właśnie spoiwo zostało opracowane dwanaście lat wcześniej niż spoiwa magnezjowe Sorela (4). Obecnie traktowane są one jako spoiwa typu Sorela. Przyczyny, dla których jako cementy Sorela wymieniane są prawie wyłącznie cementy magnezjowe wynikają z upowszechnienia spoiw magnezjowych w praktyce i szerokiej gamy zastosowań tego materiału, w porównaniu z materiałami zawierającymi cynk, które na rynku prawie nie występują (2). Swego czasu cementy z tlenkiem i chlorkiem cynku jako składnikami podstawowymi były stosowane w dentystyce, ale wyszły z użycia z uwagi na ograniczoną trwałość w dłuższym interwale czasowym i zastąpione zostały przez trwalsze materiały, które omówione zostaną w dalszej części opracowania.

Podobnie jak MgO w spoiwach magnezjowych, ZnO powinien być wytwarzany w takich warunkach (temperatura), aby wykazywał odpowiednią reaktywność w procesie wiązania, gdy stosowany jest, nawet w ograniczonym zakresie, do pokrywania powierzchni elementów w celu zapobiegania atakowi mikroorganizmów. Materiał ten, powinien również mieć dostateczną trwałość.

#### 4. Cement z tlenkiem i chlorkiem glinu jako składnikami podstawowymi

Zasadowy chlorek glinu, który jest produktem częściowej hydrolizy chlorku glinu, wykazuje również właściwości wiążące (cement AOC). Związek ten rozpuszcza się w wodzie tworząc stężony roztwór zawierający jony  $Al^{3+}$ . Hydroliza ma miejsce przy nieznacznej zmianie pH roztworu i prowadzi do utworzenia żelu wodorotlenku glinu oraz kwasu solnego (w wysokiej temperaturze – chlorowodoru):



not stable in water and can give rise to excessive solubility and leaching. Both of these hydration products tend to be formed simultaneously (8).

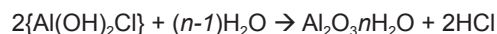
Problems associated with the nature of ZOC has resulted in limitations being placed upon its practical applicability, because this cement has not demonstrated having sufficiently reliable properties to justify significant applications in practice. Many years ago ZOC was utilised in dentistry, but was abandoned because of its unreliability. Hydrolysis leading to decomposition of ZOC finished off this particular dental application. In the UK there had been an intermittent specialist use of ZOC as a coating on plaster to prevent the fungal infection *dry rot* from taking place on exposed surfaces. This treatment appeared to have been successful here, but currently use of ZOC in this way seems to be in abeyance. Nevertheless, there was never really a significant commercial market in the UK for ZOC.

The name Sorel cement has been effectively discontinued for a long time with ZOC, despite this cement being reported twelve years before MOC by Stanilaus Sorel, as mentioned earlier (4). ZOC is nowadays normally considered as a Sorel-related cement. The reasons for MOC being described more exclusively as Sorel cement relates to widespread customer practice because of its greater range of applicability in comparison with ZOC where application in construction activity barely exists at all (2). At one time ZOC was used in dentistry, but generally failed to remain in a stable form in the longer term and was replaced by more stable cementitious products, which are discussed later in this article.

Like MgO in MOC, ZnO has to be produced at an optimum high temperature, so that it has a suitable reactivity for producing ZOC in its decidedly limited applications like prevention of *dry rot* on surfaces of structures. ZOC also needs to have acceptable durability if used in practice.

#### 4. Aluminium Oxychloride Cement

Aluminium oxychloride  $Al(OH)_2Cl$  is a cementitious product of the partial hydrolysis of aluminium chloride and is also known as aluminium oxychloride cement (AOC). It dissolves in water to produce a very concentrated solution containing  $Al^{3+}$  ions. A hydrolysis reaction ensues when there are small shifts in the pH value of the solution. This leads to the production of alumina gel and hydrochloric acid (or hydrogen chloride at high temperatures):



AOC has periodically been utilised to give a concrete showing refractory properties up to ca. 1500°C. A drawback to the use of this material is that during heating evolution of hydrogen chloride gas takes place, which is corrosive to metals (8). In spite of this difficulty, AOCs are becoming more widely employed in both ceramics and metallurgy because of their ease of handling. The properties of AOC have not as yet been widely reported in the technical literature for binder materials. Further investigations are

Spoivo AOC było stosowane okresowo i produkowano z niego beton ogniotrwały do temperatury około 1500°C. Przeszkoda w zastosowaniu tego materiału jest wydzielanie się gazowego chlorowodoru w wysokich temperaturach i związane z tym zagrożenie korozyjne części metalowych instalacji (8). Pomimo tego, spoiva AOC są coraz szerzej stosowane w ceramice i metalurgii z uwagi na łatwość i prostotę ich aplikowania. Właściwości spoiw AOC nie zostały, jak dotychczas, szeroko opisane w literaturze dotyczącej materiałów wiążących. Potrzebne są dalsze badania, aby upewnić się, w jakich warunkach tworzywa te mogą być bezpiecznie stosowane, a w jakich nie powinny. A jeżeli jest to możliwe, zalecane jest staranne przetestowanie materiału w warunkach, w jakich ma być zaaplikowany. Jeżeli okaże się nieprzydatny, należy rozważyć inny materiał, którego zastosowanie nie przyniesie szkody.

## 5. Cement magnezowy tlenkowo-siarczanowy

Skojarzenie tlenku magnezu MgO z roztworem siarczanu magnezu  $MgSO_4 \cdot aq$  lub roztworem siarczanu i fosforanu magnezu prowadzi do powstania spoiwa magnezowego siarczanowego (MOSs). Wprowadzenie fosforanu poprawia zazwyczaj właściwości reologiczne i hydrauliczność zaczynu. Spoiwo typu MOSs można otrzymać również przez reakcję MgO z kwasem siarkowym. Zidentyfikowano co najmniej siedem faz uwodnionych, tworzących się w różnych warunkach ciśnienia i temperatury, w wyniku reakcji tego typu spoiwa z wodą (9):

- $5Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$  (faza 5:1:3)
- $3Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 8H_2O$  (faza 3:1:8)
- $3Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$  (faza 3:1:4)
- $2Mg(OH)_2 \cdot 3MgSO_4 \cdot 5H_2O$  (faza 2:3:5)
- $Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 5H_2O$  (faza 1:1:5)
- $Mg(OH)_2 \cdot 2MgSO_4 \cdot 3H_2O$  (faza 1:2:3)
- $MgSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$  ( $MgHSO_4$ )<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O

Demediuk i Cole (12) badali hydratację zaczynów bogatych w  $MgSO_4$  w temperaturach 30-120°C i zidentyfikowali trzy produkty krystaliczne: wodorotlenek magnezu  $Mg(OH)_2$ , siedmiowodny siarczan magnezu  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , jak również fazę 3:8:1. W wyższych temperaturach tworzyły się krystaliczne fazy 5:1:3, 1:1:5 i 1:2:3. Stwierdzono (13), że przy zawartości powyżej 17,5% wag. w roztworze tworzy się faza 2:5:3. Wzajemne relacje pomiędzy fazami określono w szczegółowych badaniach nad układem MgO- $MgSO_4$ - $H_2O$  (14), w których wykazano złożoność tego systemu. Trudności w rozpracowaniu omawianego układu wynikały z obecności produktów nierównowagowych, takich jak faza 1:1:5 i  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . Są doniesienia literaturowe o powstawaniu soli kwaśnej  $MgSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$  w temperaturze 12.6°C, w wyniku reakcji  $MgSO_4$  i kwasu siarkowego. Sól ta współwystępuje z  $MgSO_4 \cdot H_2O$  oraz z  $MgSO_4 \cdot H_2O$  i fazą ciekłą (15).

Cementy magnezowo-siarczanowe MOS są w zasadzie odmianami cementu Sorela (1) i wykazują podobne jak one wytrzymałości

needed, so that it can be more reliably ascertained where AOCs can be safely utilised and where they cannot. Should this type of cement be considered for practical usage, then it would be wise to pre-test the material carefully, so as to check that it is actually fit for the designated purpose. If it is found to be unsuitable, then an alternative cement should be sought that can be employed without detriment.

## 5. Magnesium Oxysulphate Cement

Additions of magnesium oxide MgO either to magnesium sulphate solutions  $MgSO_4 \cdot aq$  or to magnesium sulphate-phosphate mixtures produce what are termed magnesium oxysulphate cements (MOSs). The optional inclusion of phosphates usually improves both the rheological properties of the cement pastes and their resistance to water. MOSs are also produced by treating MgO with sulphuric acid  $H_2SO_4$ . At least seven hydrated phases of the basic MOS have been identified, depending upon the precise conditions of temperature and pressure (9):

- $5Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$  (5:1:3 phase)
- $3Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 8H_2O$  (3:1:8 phase)
- $3Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$  (3:1:4 phase)
- $2Mg(OH)_2 \cdot 3MgSO_4 \cdot 5H_2O$  (2:3:5 phase)
- $Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 5H_2O$  (1:1:5 phase)
- $Mg(OH)_2 \cdot 2MgSO_4 \cdot 3H_2O$  (1:2:3 phase)
- $MgSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$  ( $MgHSO_4$ )<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O

Studies undertaken by Demediuk and Cole (12) at 30-120°C on mixtures high in  $MgSO_4$  identified three crystalline phases, namely magnesium hydroxide  $Mg(OH)_2$ , magnesium sulphate heptahydrate  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  and 3:1:8 phase. At higher temperatures the phases 5:1:3, 1:1:5 and 1:2:3 were formed as crystalline phases. A 2:3:5 phase was thought to form in  $MgSO_4$  solutions above 17.5% wt. (13). Phase relationships were undertaken in a detailed study of the MgO- $MgSO_4$ - $H_2O$  system (14), which demonstrated the complexity of the system. Difficulties arose with non-equilibrium phases appearing at times, such as the 1:1:5 phase and  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . The acid salt  $MgSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$  was reported to form at 12.6°C from the reaction  $MgSO_4$  and sulphuric acid, which coexists with the salts  $MgSO_4 \cdot H_2O$  and  $MgSO_4 \cdot H_2O$  and the liquid (15).

MOS cements are basically variants of Sorel (MOC) cements (1) and produce comparable compressive strengths to the latter. They are primarily used in manufacturing lightweight insulating panels. Phosphates are often included in MOS compositions to optimise the properties. The pressing of MOSs so as to form them optimally produces adequate strength materials for employment in architectural applications.

Importantly MOS cements are not significantly weaker than MOC cements provided equal porosities are taken into account, even though they are weakened by compaction, especially at higher

na ściskanie. Pierwotnie były stosowane do produkcji lekkich paneli izolacyjnych. W spoiwach tych obecne są często składniki fosforanowe, wprowadzane w celu poprawy właściwości. Udoskonalenie technologii tych materiałów pozwoliło na osiągnięcie takich wytrzymałości, jakie wymagane są dla tworzyw architektonicznych.

Ważne, że tworzywa wyprodukowane w oparciu o cementy magnezjowo-siarczanowe nie są w istotnym stopniu słabsze od cementów magnezjowych chlorkowych o tej samej porowatości, aczkolwiek zagęszczanie zmniejsza ich wytrzymałość, szczególnie przy wysokiej porowatości. Dzieje się tak z uwagi na zmianę morfologii poszczególnych faz i wynikającą stąd zmianę rozkładu wielkości porów, jak również zmianę liczby kontaktów pomiędzy ziarnami (9).

Cementy magnezjowo-siarczanowe znalazły wiele zastosowań. Wykorzystywane są do pewnych celów powszechnie, ale są też i aplikacje sporadyczne, na niewielką skalę. Ich zastosowanie wynika najczęściej z małej przewodności cieplnej i dobrej ognioodporności. Podobnie jak w przypadku cementów magnezjowych chlorkowych, materiały te nie oddziałują korozyjnie na zbrojenie stalowe. Z tych względów rozważana jest ich przydatność do ochrony obiektów nuklearnych. Cementy magnezjowo-siarczanowe są stosowane jako spoiwa do łączenia paneli izolacyjnych, lekkich prefabrykatów i elementów dekoracyjnych.

Znane są również spoiwa siarczanowe z udziałem tlenku kobaltu (II) i miedzi (II), ale nie zostały one dokładnie przebadane. Podobnie jak spoiwo tego typu z udziałem wapna.

## 6. Spoiwa magnezjowe amonowo-fosforanowe

Liczne spoiwa magnezjowe amonowo-fosforanowe (MAPC) znalazły zastosowanie w pracach naprawczych konstrukcji betonowych, takich jak na przykład nawierzchnie pasów startowych na lotniskach, czy nawierzchnie dróg, gdzie wymagane jest użycie materiału szybkosprawnego, aby obiekt został jak najszybciej przywrócony do pracy. Jest interesujące, że wiele związków tworzących się podczas hydratacji tych materiałów odkryli geolodzy w trakcie prac poszukiwawczych w Queensland w Australii, w złożach skamielin zawierających pozostałości ssaków latających z gatunku nietoperzy. Produkty hydratacji mają z tego względu nazwy mineralogiczne.

Cementy te są czasem przypisywane do spoiw magnezjowo-fosforanowych, przy czym pomija się istotny składnik amonowy. Takie przyporządkowanie nie jest właściwe, ponieważ istnieje odrębna grupa cementów magnezjowo-fosforanowych o zupełnie innej naturze chemicznej, wywodzących się z układu  $MgO-P_2O_5-H_2O$  i które, w przeciwieństwie do spoiwa magnezjowo amonowo-fosforanowego (MAPC) nie zawierają składnika amonowego. Cementy magnezjowo-fosforanowe zostaną omówione w dalszej części opracowania.

Wyjściowe spoiwo proszkowe składa się z tlenku magnezu  $MgO$ , kwaśnego fosforanu amonu  $NH_4H_2PO_4$ , trójfosforanu sodu

porosites. This situation arises because compaction changes the morphology of the particulate phases and thereby alters the pore size distribution and reduces the extent of the bonding between particles (9).

There are several applications in regular and intermittent usage for MOS cements. These applications are often based upon their low thermal conductivity, suitable fire resistance and (unlike MOC) no likelihood of instigating corrosion of steel reinforcement. Applications in nuclear construction work have been considered for the aforementioned reasons. Interesting usage of MOS cements has included binding in insulating materials, in lightweight panels and in architectural applications.

Some other oxysulphate cements like those of cobalt (II) and copper (II) are known, but have not been widely studied. Calcium oxysulphate cements have not yet been reported.

## 6. Magnesia Ammonium Phosphate Cements

Numerous magnesia ammonium phosphate cements (MAPC) have found ready application in repair work for concrete structures like airport runways and motorways, where essential rapid-hardening properties are required so that the concrete in question can be brought back into use as quickly as possible. Interestingly, numerous examples of these cements were originally discovered by geologists, who discovered that they occur naturally in Queensland, Australia, in fossilised faeces from flying mammals of the bat family, hence the extensive use of mineral names for the hydrated cement products.

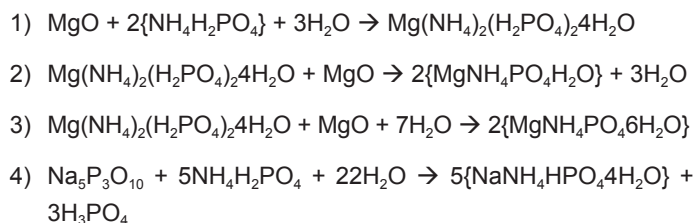
Sometimes these cements are referred to as magnesium (or magnesia) phosphate cements, which effectively ignores the important ammonium salt content. Such a designation is undesirable because there are established magnesium phosphate cements that produce hardened cements within the  $MgO-P_2O_5-H_2O$  system of a very different chemical nature, which (unlike the MAPCs) do not contain bound ammonia  $NH_3$ . The true magnesium phosphate cements are dealt with later in this paper.

The dry powder for making these cements consists of magnesium oxide  $MgO$ , ammonium dihydrogen phosphate  $NH_4H_2PO_4$ , sodium triphosphate  $Na_5P_3O_{10}$  (normally added as a retarder, plasticiser and water reducer), and silica sand  $SiO_2$  (filler). To this mix is added a controlled quantity of water (commonly 12% wt), which is mixed thoroughly to yield a workable cementitious paste. After around 2 minutes an exothermic reaction takes place, which leads to setting after 10-15 minutes and hardening after 30-60 minutes. An acid-base reaction occurs that leads principally to the formation of crystalline magnesium ammonium phosphate hydrates (16, 17). The main product is the hexahydrate struvite  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  and three other hydrates that are commonly observed, namely dittmarite  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , schertelite  $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and stercorite  $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ .

Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (wprowadzanego w charakterze domieszki opóźniającej wiązanie, plastyfikującej i redukującej zawartość wody) oraz piasku krzemionkowego SiO<sub>2</sub> jako wypełniacza. Do mieszanki tej dodaje się ściśle określoną ilość wody (zazwyczaj 12%) i starannie miesza, aby otrzymać urabialny zaczyn. Po około 2 minutach zachodzi reakcja egzotermiczna, która prowadzi do związania zaczynu w ciągu 10 – 15 minut i stwardnienia w ciągu 30 – 60 minut. Zachodzi tu reakcja kwas – zasada, w wyniku której tworzą się krystaliczne uwodnione fosforany magnezowo–amonowe (16, 17). Głównym produktem jest sześciowodny fosforan MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O - minerał struwit oraz trzy inne często obserwowane hydraty, a mianowicie dittmarit MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, szertelit Mg(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O oraz sterkorit NaNH<sub>4</sub>HPO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O.

Szczególne znaczenie, podobnie jak w przypadku produkcji cementu Sorela, ma proces wypalania MgO, w wyniku którego składnik ten winien uzyskać odpowiednie właściwości, to znaczy nie może być przepalony, bo będzie mało reaktywny, ani niedopalony, bo będzie zbyt reaktywny. Zasadniczym etapem poprzedzającym opracowanie receptury spoiwa magnezowo amonowo–fosforanowego są badania laboratoryjne, zmierzające do przetestowania potencjalnych materiałów wyjściowych do produkcji tego spoiwa (w tym badania określające właściwą ilość wody). W wyniku tych badań powinno się ustalić, na ile zastosowany tlenek magnezu zapewni prawidłowy przebieg wiązania i narastania wytrzymałości spoiwa.

Reakcje hydratacji spoiwa magnezowego amonowo–fosforanowego można przedstawić za pomocą następujących równań (18):

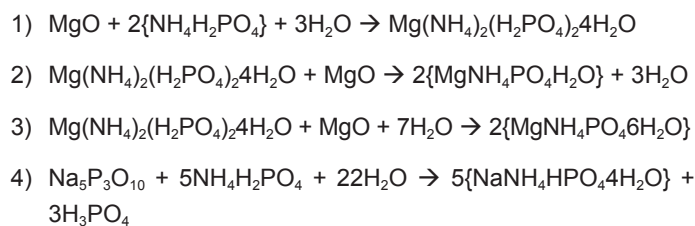


Zaproponowany mechanizm (16–19) obejmuje rozpuszczanie kwaśnego fosforanu amonu i trójfosforanu sodu oraz reakcje topochemiczne z cząstkami MgO w zawiesinie wodnej. Mechanizm ten nie jest identyczny z postulowanym przez Neimana i Sarnię (20) mechanizmem wyłącznie „poprzez roztwór”, podawanym dla cementu dentystycznego na bazie struwitu. W tym przypadku nie zaobserwowano tworzenia się hydratów krystalicznych w ciągu 2 godzin od zarobienia spoiwa wodą (struwit został zastąpiony przez szklano-jonomerowe cementy dentystyczne).

W temperaturze 20–25°C wiązanie spoiwa i reakcje hydratacji zachodzą w ciągu 15 minut. W temperaturze 0–5°C wiązanie trwa do 20 minut. Tlenek magnezu jest zawsze składnikiem dominującym, a jego cząsteczki stanowią rdzenie, na których osadzają się otoczki produktów. Cementy magnezowe amonowo–fosforanowe są na ogół stosowane w bardzo niskich temperaturach poniżej –10°C. Ich hydratacja może ulec zahamowaniu albo wskutek braku jonów fosforanowych, albo wskutek braku dostatecznej ilości wody. Już po 1 godzinie stwierdzano bardzo wysoką wytrzymałość

The nature of the burning process to produce MgO, like that for Sorel (MOC) cement, is of critical importance in requiring to be just right qualitatively and not overburnt (too unreactive) or underburnt (too reactive). Laboratory experiments to check the suitability of the MgO is an essential prerequisite to be carried out in advance of formulating MAPC compositions by careful pre-testing of candidate starting materials (including the amount and quality of water) to produce MAPC. By such pre-testing, MgO consignments that allow acceptable setting and compressive strength characteristics for the MAPC can be successfully utilised.

The principal hydration reactions of MAPC can be represented by the following chemical equations (18):



The postulated mechanism (16-19) involves dissolution of the ammonium dihydrogen phosphate and the sodium triphosphate followed by a topochemical reaction with the suspended MgO particles. This mechanism is contrary to that of Neiman and Sarnia (20), who postulated a through solution mechanism for a cement that had been utilised in dentistry based upon struvite, which had been observed not to form crystalline hydrates for 2 hours. (Struvite has been superseded for a long time by glass ionomer cements in dental applications).

The chemical reactions are largely complete within 15 minutes at 20–25°C when setting takes place, but at low temperatures of 0–5°C, the setting takes up to 20 minutes. MgO is always present in large excess, so that an MgO particle provides a core with the reaction products forming as a rim. MAPCs can be employed during freezing conditions, since they do not normally seize up at temperatures down to ca. –10°C. The reaction can be halted through lack of either phosphate ions or of water. Very high compressive strengths have been obtained after only one hour (24 MPa) and these have practically doubled at 24 hours (46 MPa). Between one and 28 days the compressive strength had gradually risen to reach 55 MPa (16, 21).

Seehra et al. (22) have highlighted how MAPC can be utilised for speedy repair of highway and airfield pavements by making use of its acid-base binder reactions with water, which arise through rapid setting and high early strength development. The procedure for optimising MAPC compressive strength attainment in relatively short time periods has been set out by the authors.

Other crystalline species often found in MAPCs include hayesite MgHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, newberyite MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, and phosphorresslerite MgHPO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. With a 4:1 ratio of MgO/Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, the quantity of newberyite has been optimised. From solutions of lower water content, hayesite has been produced. When these cements were

na ściskanie (24 MPa). Po 24 godzinach wytrzymałość wzrasta prawie dwukrotnie (46 MPa), a po 28 dniach osiąga wartość 55 MPa (16, 21).

Przeglądowe opracowanie dotyczące zastosowania spoiw magnezjowych amonowo-fosforanowych jako materiału do szybkich napraw nawierzchni autostrad i lotnisk przedstawione zostało przez Seehra i współpracowników (22). Bardzo szybkie wiązanie i narastanie wytrzymałości w początkowym etapie twardnienia, w wyniku reakcji kwas – zasada, uzasadnia takie wykorzystanie omawianych spoiw magnezjowo amonowo–fosforanowych. Wymienieni autorzy podali sposoby na uzyskiwanie w krótkim czasie wysokich wytrzymałości na ściskanie przez te cementy.

Produktami krystalicznymi hydratacji cementów magnezjowych amonowo-fosforanowych są często takie fazy, jak hejazyt  $MgHPO_4 \cdot 2H_2O$ , newberyit  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  i fosforrossleryt  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ . Przy stosunku  $MgO/Al(H_2PO_4)_3$  wynoszącym 4:1 tworzy się pewna optymalna ilość newberyitu. W zawiesinach o małe zawartości wody tworzy się hejazyt. Gdy zhydratyzowany zaczyn cementowy przechowywany jest w warunkach powietrzno–suchych tworzy się fosforrossleryt, który po pewnym czasie przechodzi z powrotem w newberyit (23, 25).

Cementy tego typu, są wrażliwe na wahania zawartości wody w zaczynie i tylko przy ściśle ustalonym współczynniku wodno/cementowym błyskawicznie wiążą, jak również osiągają wysokie wytrzymałości. Zazwyczaj potrzeba około 6-7% wody, aby uzyskać najwyższe wytrzymałości, na przykład 47 MPa po 24 godzinach, jak w przypadku pewnego spoiwa dostępnego w handlu. Przy większej zawartości wody wytrzymałość spada. W rzeczywistości, przy wyższym udziale wody, około 20% lub powyżej, zaobserwować można pewne osobliwe zachowanie, a mianowicie zróżnicowanie wiązania w mieszance wodno-spoiwowej, w której część materiału bardzo mocno wiąże, a pozostałość pozostaje niezwiązana. W następstwie tego materiał jako całość nie wykazuje wytrzymałości. Zjawiska tego można uniknąć przy niskim współczynniku w/s.

Czas wiązania można, oczywiście wydłużyć, jeżeli jest to konieczne, poprzez zastosowanie odpowiednich domieszek opóźniających, takich jak boraks  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  czy polifosforan sodu  $Na_5P_3O_{10}$ . Oczywiście w obecności boraksu jest wielce prawdopodobne, że przy dużym udziale tej domieszki jony boranowe będą reagować z utworzeniem kompleksowych hydratów boranowo–fosforanowych, ale brak jest doniesień literaturowych na temat tych produktów. Przy niewielkiej zawartości boranów powstawanie znaczących ilości dobrze zdefiniowanych kompleksów boranowo–fosforanowych jest mało prawdopodobne w tym złożonym układzie (24).

Trwałość omawianych materiałów jest innym ważnym zagadnieniem, ponieważ zależy ona w znacznej mierze od warunków pielęgnacji. Podczas dwuletniego okresu przechowywania materiału w warunkach powietrzno–suchych nie stwierdzono spadku wytrzymałości stwardniałych materiałów pochodzących z produkcji przemysłowej. Jednakże, w warunkach wilgotnych, w obecności wody zauważalny był pewien spadek wytrzymałości, jakkolwiek

exposed to water and air-dried, phosphorresslerite was formed, which upon ageing converted back to newberyite (23-25).

With this type of cement, the precise water levels are critical for achieving optimum rapid hardening and high strength values. Around 6-7% water is normally best for producing the highest compressive strengths, 47 MPa at 24 hours in one commercial product examined, for example, and as the water level is raised the compressive strength attained falls. Indeed at high water additions, ca 20% or more, a peculiar phenomenon of differential setting sometimes arises within the mix. Here some minority parts of the mix set hard, whereas the other majority parts remain unset, so that no effective compressive strength development takes place across the whole mix. This state of affairs is invariably avoided when the low water addition is utilised.

Setting times can, of course, be extended if so desired, by the use of suitable retarders like borax  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  or sodium polyphosphate  $Na_5P_3O_{10}$ . Certainly in the presence of borax it is highly likely, particularly at high additional levels, that the borate ions would enter into chemical reaction to produce complex borate phosphate hydrates, but no reports of characterisation of such possible reaction products have yet been reported. At lower borate addition levels, the formation of significant quantities of well-defined complex borate phosphate hydrates is unlikely to arise for stereochemical reasons in such a complex acid-base chemical system (24).

Durability is another important consideration, since it depends very much upon whether the conditions are dry or wet. During a two-year period of investigation, under dry conditions there was no evidence for any strength retrogression from a hardened commercial product. However, under wet conditions with water present, there was some noticeable strength retrogression, but the compressive strengths measured (ca. 40 MPa) were still satisfactory in absolute terms. This strength retrogression under wet conditions could be attributed to the fact that the phosphatic hydrates formed (principally struvite) are very slightly soluble in water.

There was also a faint odour from ammonia with the hardened cement, but the quantities of free ammonia appeared to be too small to have any appreciable negative effect upon durability in normal practice situations. The ammoniacal odour probably arose from a very small amount of hydrolysis from the hydrates, giving ammonium hydroxide  $NH_4OH$ , which can release tiny quantities of ammonia gas in this particular scenario. Similarly there was no evidence to suggest that any dead burnt magnesia  $MgO$  remaining unreacted might have presented a durability problem, because of its low intrinsic reactivity here. (24). Nevertheless, MAPCs have found extensive usage for rapid repair work without any problems having being reported.

## 7. Magnesium Phosphate Cements

The term magnesium phosphate cements (MPCs) normally refers to those cements produced by (a) reacting magnesia with soluble

wytrzymałości na ściskanie, wynoszące około 40 MPa, były nadal zadowalające. Spadek wytrzymałości w warunkach wilgotnych można by przypisać temu, że uwodnione fosforany (głównie struwit) są w niewielkim stopniu rozpuszczalne w wodzie.

Można było wyczuć słaby zapach amoniaku, wydzielanego ze stwardniałego materiału, ale ilości tego związku w stanie wolnym okazały się niewielkie i w praktyce nie miały większego wpływu na trwałość. Zapach amoniaku był prawdopodobnie wynikiem hydrolyzy hydratów, prowadzącej do utworzenia wodorotlenku amonu, który może uwalniać niewielkie ilości tego gazowego produktu. Nie stwierdzono również, aby jakakolwiek ilość wypalonego na martwo, nieprzereagowanego MgO stwarzała zagrożenie dla trwałości, z uwagi na jego małą reaktywność (24). Tak więc cementy magnezjowo - fosforanowe znalazły szerokie zastosowanie w pracach naprawczych, w sytuacjach awaryjnych i brak, jak dotąd, doniesień, aby wiązały się z ich użyciem jakiegokolwiek problemy.

## 7. Cementy magnezjowo–fosforanowe

Termin cementy magnezjowo–fosforanowe (MPC) odnosi się zazwyczaj do cementów, które produkowane są: (a) w wyniku reakcji tlenku magnezu z rozpuszczalnymi fosforanami, lub (b) przez zmieszanie cementu Sorela (tlenek i chlorek magnezu) z rozpuszczalnymi fosforanami. Cementy te rozwijano dla następujących zastosowań (8, 18, 23):

- Modyfikacja wodoodporności cementu Sorela pod kątem zastosowania w pewnych, specjalistycznych pracach (2)
- Produkcja betonu o wysokiej wytrzymałości wczesnej
- Produkcja betonów ogniotrwałych z udziałem MgO
- Wytwarzanie form do odlewania stopów (wieloletnie zastosowanie)
- W przeszłości wytwarzanie materiałów dentystycznych; obecnie zastąpione przez cementy szklano–jonomerowe (omówione w dalszej części opracowania).

Tworzywa magnezjowo–fosforanowe otrzymywane w wyniku reakcji tlenku magnezu z rozpuszczalnymi fosforanami wykazują lepszą odporność na działanie wody, większą mrozoodporność i stałość objętości niż zwykłe cementy Sorela. Są to materiały szybko wiążące i zazwyczaj wymagają zastosowania domieszek opóźniających wiązanie w celu zachowania odpowiedniej urabialności. Reakcja hydratacji jest reakcją pomiędzy kwasem i zasadą z utworzeniem produktu żelowego (wiązanie), po której następuje krystalizacja żelu, w wyniku której powstaje trudno rozpuszczalne spoiwo fosforanowe (twardnienie) (9).

Gdy rozpuszczalne fosforany wapnia i/lub glinu doda się do cementu Sorela, tworzą się nierozpuszczalne, wodoodporne hydraty kompleksowe takie, jak uwodnione fosforany wapnia typu  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (hydroksyapatyt) lub  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  (uwodniony kwaśny fosforan wapnia), czy różne fosforany glinu o stosunku molowym  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  1.1 lub 1.4. Wydaje się, że fosforany ulegają adsorpcji na powierzchni hydratyzujących ziarn w postaci nieroz-

phosphates, or (b) by adding soluble phosphates to Sorel (magnesium oxychloride) cements. MPCs have been developed to permit the following applications (8, 18, 23):

- Improvements in water resistance of Sorel (MOC) cements for some of their specialist uses (2)
- Production of high early strength concrete
- Production of magnesia-based refractory concrete
- Utilised for many years as investment materials for the casting of alloys
- Have been extensively employed in dentistry in the past, but have nowadays been extensively superseded in this particular use by glass-ionomer-cements (see later).

When produced by reacting magnesia with soluble phosphates, MPCs have better resistance to water, to freeze-thaw cycles and to dimensional stability than MOCs. They are quick setting and commonly require to be retarded for achieving good workability. The reaction mechanism appears to be acid-base reactivity causing gel formation (setting) initially followed by crystallisation of this gel into an insoluble phosphate binder (hardening) (9).

When soluble phosphates of calcium and/or aluminium are added to Sorel cement, insoluble water-resisting complex hydrates are formed. These products can be calcium phosphate hydrates of the type  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (hydroxyapatite) or  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  (calcium dihydrogen phosphate hydrate), or else aluminium phosphate types of molecular ratio  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  1.1 or 1.4. It seems that the phosphate is adsorbed on the surfaces of the hydrating grains, giving an insoluble phosphate layer. The phosphates produced can also precipitate within the pores, thus limiting the extent of water penetration (8).

The hydration chemistries of these MPCs are usually very complex with numerous chemical reactions occurring simultaneously rather than consecutively.

## 8. Calcium Phosphate Cements

Chemical reactions within the  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  system that cause calcium phosphate hydrate binders to form have been extensively utilised in formulating special cements for a broad range of purposes, including dentistry (18, 23, 26).

The following calcium phosphates have been employed for formulating calcium phosphate cements (CPCs):

- Monocalcium dihydrogen phosphate dihydrate (MCPH)  $\text{CaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Calcium hydrogen phosphate dihydrate, also known as brushite (DCPD)  $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Calcium hydrogen phosphate, also known as monetite (DCP)  $\text{CaHPO}_4$
- Octacalcium dihydrogen hexaphosphate pentahydrate (OCPH)  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$



puszczalnej warstwy. Fosforany wytracają się również w porach ograniczając w ten sposób penetrację wody (8).

Chemizm produktów uwodnienia tych cementów jest zwykle bardzo złożony, a wiele reakcji zachodzi raczej równolegle w czasie, niż w określonej kolejności po sobie.

## 8. Cementy fosforanowo-wapniowe

Produktami reakcji chemicznych zachodzących w układzie  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  są uwodnione fosforany wapnia, szeroko stosowane jako spoiwa specjalne w wielu dziedzinach, w tym także w dentyście (18, 23, 26).

Cementy fosforanowe (CPC) zbudowane są z następujących składników:

- Kwaśny fosforan wapnia dwuwodny (MCPH)  $\text{CaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Kwaśny fosforan wapnia dwuwodny, znany jako brushit (DCPD)  $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Kwaśny fosforan wapnia, znany jako monetyt (DCP)  $\text{CaHPO}_4$
- Kwaśny fosforan ośmiowapniowy pięciowodny (OCPH)  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Fosforan trójwapniowy (TCP)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- Zasadowy trójfosforan pięciowapniowy, znany jako hydroksyapatyt (HAp)  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$
- Dwufosforan czterowapniowy, znany jako hilgenstokit (TaCP)  $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$

Pomiędzy fosforanami wapnia zachodzą w zawiesinie wodnej następujące reakcje chemiczne:

- $\text{MCPH} \rightarrow \text{DCPD}: \text{CaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \{\text{H}_2\text{PO}_4\}^- + \text{H}^+$
- $5\text{DCPD} \rightarrow \text{HAp}: 5\{\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\} \rightarrow \text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3 + 2\{\text{H}_2\text{PO}_4\}^- + 2\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O}$
- $1.67\text{TCP} \rightarrow \text{HAp}: 1.67\{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3 + 0.33\{\text{H}_2\text{PO}_4\}^- + 0.33\text{H}^+$
- $1.25\text{TaCP} \rightarrow \text{HAp}: 1.25\{\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2\} + 0.5\{\text{H}_2\text{PO}_4\}^- + 0.5\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3 + 0.25\text{H}_2\text{O}$
- $\text{TCP} \rightarrow \text{DCPD}: \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \{\text{H}_2\text{PO}_4\}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\{\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ .

Cementy fosforanowo-wapniowe wykazują różnorodność składu. W zasadzie każda kombinacja dwóch przynajmniej fosforanów wapnia bardziej rozpuszczalnych niż hydroksyapatyt pozwala otrzymać spoiwo twardniejące w odpowiednich warunkach. Cementy fosforanowe wiążą w ciągu 8-22 minut w temperaturze 25°C osiągając wytrzymałość około 30 MPa (18).

Mechanizm hydratacji cementów fosforanowych jest bardzo złożony i jak dotąd nie w pełni wyjaśniony. Kompozyty fosforanowe wykazują różną trwałość, w zależności od podatności składników stwardniałego materiału na działanie wody. Roztwory fosforanów wapnia działają jako roztwory buforowe o dużej pojemności,

- Tricalcium phosphate (TCP)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- Pentacalcium hydroxide triphosphate, also known as hydroxyapatite (HAp)  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$
- Tetracalcium oxide diphosphate, also known as hilgenstockite (TaCP)  $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$

The most commonly encountered reactions arising between calcium phosphates in aqueous suspension/solution are expressed in simple rudimentary form as follows:

- $\text{MCPH} \rightarrow \text{DCPD}: \text{CaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \{\text{H}_2\text{PO}_4\}^- + \text{H}^+$
- $5\text{DCPD} \rightarrow \text{HAp}: 5\{\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\} \rightarrow \text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3 + 2\{\text{H}_2\text{PO}_4\}^- + 2\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O}$
- $1.67\text{TCP} \rightarrow \text{HAp}: 1.67\{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3 + 0.33\{\text{H}_2\text{PO}_4\}^- + 0.33\text{H}^+$
- $1.25\text{TaCP} \rightarrow \text{HAp}: 1.25\{\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2\} + 0.5\{\text{H}_2\text{PO}_4\}^- + 0.5\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3 + 0.25\text{H}_2\text{O}$
- $\text{TCP} \rightarrow \text{DCPD}: \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \{\text{H}_2\text{PO}_4\}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\{\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ .

Various compositions can be considered for formulating CPCs. In principle, any combination of at least two calcium phosphates more soluble than hydroxyapatite would allow hardened cement products to be obtained under appropriate conditions. With CPCs, setting normally arises within 8-22 minutes at 25°C with a final compressive strength of ca. 30 MPa (18).

The basic chemistry of CPCs is very complex and is not yet fully elucidated. Different CPC compositions have different durabilities, depending upon whether the final binder products offer sufficient resistance against water penetration. Calcium phosphate solutions have a strong propensity to act as buffer solutions, particularly at pH values of ca. 8-9, where there can be various metastable CPCs that only have a transient existence. These metastable CPC compositions may be at times be concomitant with the more stable hydrated phosphates like hydroxyapatite and brushite, which can give much more acceptable durability for the longer term.

CPCs until fairly recent times were extensively used in dentistry, but have now largely been replaced by glass ionomer cements. Such replacement has arisen because of the generally superior long-term durability of the latter.

## 9. Sodium Metaphosphate Cement

Sodium metaphosphate ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> forms very stable bonds with water, but the cementitious enabling reaction to produce binding has not been extensively studied.

A solution made at 25°C mixed with magnesite powder can be utilised as a mortar for bonding magnesite bricks. With fireclay aggregate high strength mortars are produced and can give a compressive strength of 64 MPa at 120°C within 24 hours (9). At 120-150°C calcium oxides in the magnesite react to form a sodium calcium pyrophosphate, which can undergo further dehydration if

szczególnie przy pH około 8–9, kiedy to tworzą się różne produkty metatrwałe o przejściowym charakterze. Produkty te mogą współwystępować z bardziej stabilnymi fosforanami uwodnionymi, takimi jak hydroksyapatyt i brushyt, które nadają materiałom zadowalającą trwałość w dłuższym czasie.

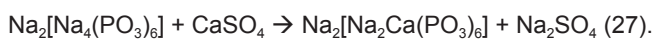
Cementy fosforanowe były do niedawna na dużą skalę stosowane w dentystyce, ale zostały zastąpione przez cementy szklano–jonomerowe. Wprowadzenie tych materiałów zostało podyktowane generalnie ich znacznie lepszą trwałością.

## 9. Cement metafosforanowo–sodowy

Metafosforan sodu ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> tworzy bardzo mocne wiązanie w reakcji z wodą, ale procesy zachodzące podczas wiązania nie były jeszcze w szerszej skali badane.

Roztwór sporządzony w temperaturze 25°C, zmieszany z proszkiem magnezytowym może być użyty do łączenia cegieł magnezytowych. Stosując kruszywo w postaci glinki ogniotrwałej można wytworzyć zaprawę osiagającą w ciągu 24 godzin wytrzymałość na ściskanie 64 MPa, w temperaturze 120°C (9). W temperaturach 120–150°C tlenek wapnia z magnezytu tworzy pirofosforan sodowo–wapniowy, który ulega dehydratacji podczas ogrzewania w 500–800°C do ortofosforanu dwusodowo–magnezowo–wapniowego  $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$ . Niestety, wytrzymałość na zginanie tego materiału jest mała – 0,5 MPa, co poważnie ogranicza jego zastosowanie jako spoiwa ogniotrwałego.

Heksametafosforan sodu jest od wielu lat stosowany głównie jako środek zmiękczający wodę, znany pod nazwą *Calgon*. Wapń w reakcji z tym związkami nie ulega wytrąceniu, lecz tworzy kompleks uniemożliwiający wytrącanie mydeł:



## 10. Cementy glinianowo–fosforanowe

Glin tworzy związki kompleksowe glinianowo–fosforanowe z kwasem ortofosforowym  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Roztwory tych związków w kwasie ortofosforowym wykazują dużą lepkość. Na podstawie badań metoda NMR stwierdzono, że kwasy glinowo–fosforowe tworzą polimery liniowe, w których obecne są grupy Al–O–P. W polimerach glinowo–fosforanowych tetraedry  $\text{PO}_4^{3-}$  są połączone ze sobą za pomocą jonów  $\text{Al}^{3+}$ . Są to polielektrolity, które wiążą w wyniku tworzenia się żelu; obecne jest tu również wiązanie jonowe. Łańcuchy polianionowe zawierają wiele naładowanych grup, które oddziałują elektrostatycznie z polarnymi cząstkami rozpuszczalnika i jonami przeciwnego znaku. Jony te zostają „uwięzione” w sąsiedztwie naładowanego łańcucha polimerowego. Zjawisko takie określa się jako wiązanie jonowe. Do tej szczególnej kategorii połączeń należą polifosfonaty, zawierające grupy  $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{=PO}(\text{OH})_2)\text{-CH}_2\text{-}$ , tak jak w przypadku soli kwasu poliwinylfosfonowego (23). Chemia gliniano–fosforanów i materiałów pochodnych jest zresztą niezwykle skomplikowana.

heated to 500–800°C to give disodium calcium magnesium orthophosphate  $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$ . Unfortunately, the shear strength can be as low as 0.5 MPa, which severely limits the potential for this cement at present, particularly in refractory applications.

The main use of sodium hexametaphosphate is in water-softening, where it is known as *Calgon* and has been employed for many years in this particular application. The calcium is not precipitated, but forms a complex ion which does not precipitate soap:



## 10. Aluminophosphate Cements

Aluminium is known to produce complex aluminophosphoric acids with orthophosphoric acid  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , in which the solutions of these complexes are markedly viscous. NMR data supports the view that these aluminophosphoric acids form linear polymers based upon the Al–O–P linkage. Aluminophosphate polymers appear to be formed in which  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra are linked by  $\text{Al}^{3+}$  ions. These are polyelectrolytes that set by gelation and this is related to ion binding. The polyanionic chains contain many charged groups that exert a considerable electrostatic effect upon dipolar solvent molecules and on the counterions. The counterions are constrained to remain in the neighbourhood of the charged polymer chains. The phenomenon is called ion binding. Included in this particular category are polyphosphonates containing groupings like  $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{=PO}(\text{OH})_2)\text{-CH}_2\text{-}$  such as salts of polyvinylphosphonic acid (23). Overall, the science of aluminophosphates and related materials is extremely complex.

Magnesia aluminium phosphate cements (MAIPCs) have received some attention, but contrary to some reports (23, 25), it is inappropriate (as with MAPCs) to categorise them merely as magnesium phosphate cements, since the aluminous content significantly alters what is so far known of the hydration chemistry. Cements were found to form when concentrated solutions of aluminium dihydrogen phosphate  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  were reacted with  $\text{MgO}$  (28), which were later shown to give moderate strength (25).

The main crystalline product of MAIPC hydration is newberyite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and sometimes other phases like hayesite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and phosphorresslerite  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  can be produced. Alumina is likely to be present in the amorphous phase as a hydrated variety of aluminium orthophosphate  $\text{AlPO}_4$ , which probably also contains some magnesium. The mole ratio of  $\text{MgO}/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  influences both the rate of hydration and the products formed. The amount of newberyite was found to be maximised when the ratio was 4:1 and minimised to an unspecified lower level at 8:1 ratio. This ratio also influenced the relative levels of crystalline and amorphous phases present in the hydrated mix (25).

More work needs to be done to give adequate characterisation of MAIPC hydration under different conditions of pH, concentration, temperature and pressure.

Cementom magnezjowym glino–fosforanowym (MAIPCs) poświęcono pewną liczbę prac, ale zaliczanie ich do cementów magnezjowych fosforanowych (podobnie jak w przypadku cementów magnezjowych glinianowo–fosforanowych – MAPCs), jak to ma miejsce w niektórych opracowaniach (23, 25) nie jest poprawne, ponieważ obecność glinu w znaczący sposób zmienia mechanizm hydratacji. Spoiwa te wytwarzane są w wyniku reakcji stężonych roztworów kwaśnego fosforanu glinu  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  z  $\text{MgO}$  (28), a ich wytrzymałości są dość umiarkowane (25).

Głównym produktem hydratacji cementów magnezjowych glino–fosforanowych MAIPC jest newberyit i czasem inne fazy, jak hajezyt  $\text{MgHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i fosforossilleryt  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Tlenek glinu jest najprawdopodobniej obecny w produkcie amorficznym, w postaci ortofosforanów glinu  $\text{AlPO}_4$  o różnym stopniu uwodnienia, zawierających pewne ilości magnezu. Szybkość hydratacji i rodzaj produktów zależą od stosunku molowego  $\text{MgO}/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ . Największe ilości newberyitu stwierdzono dla  $\text{MgO}/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 = 4:1$ , zaś najmniejsze dla  $\text{MgO}/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 = 8:1$ . Od tego też zależy względny udział produktów krystalicznych i amorficznych (25).

W celu scharakteryzowania cementów magnezjowych glino–fosforanowych potrzebne są dalsze badania procesu hydratacji przy zmiennym pH i stężeniach reagentów, z uwzględnieniem zmiennych warunków ciśnienia i temperatury.

Spoiwa glinianowo–fosforanowe i polifosfonatowe były szeroko stosowane w dentyście i czasem również w budownictwie, głównie jako domieszki opóźniające hydratację cementu portlandzkiego i glinowego w betonach i zaprawach.

## 11. Cement krzemianowo–fosforanowy

Cement krzemianowo–fosforanowy produkowany jest w kilku odmianach.

Jedna z nich składa się z drobno zmielonego wollastonitu  $\text{CaSiO}_3$  i po zarobieniu kwasem fosforowym wiąże zazwyczaj w ciągu 30 minut, a następnie bardzo szybko twardnieje osiągając duże wytrzymałości, do 50 MPa po 4 godzinach od zarobienia wodą. Narastanie wytrzymałości jest uzależnione od rozkładu wielkości ziaren wollastonitu, zawartości pięciotlenku fosforu ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) w fazie ciekłej i współczynnika wodno - spoiwowego (9).

Oddziaływanie kwasu z powierzchnią kryształów prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej składnika wollastonitowego i utworzenia matrycy wiążącej (29). W ciągu 2 godzin osiąga się w ten sposób około 30% wartości 28 – dniowej wytrzymałości na ściskanie. Niestety, wytrzymałość na zginanie jest bardzo słaba w porównaniu do wartości osiąganych przez spoiwa tradycyjne, co ogranicza potencjalne zastosowanie cementów krzemianowo–fosforanowych do uzupełniania ubytków betonu (30).

Inny produkt zaliczany do cementów krzemianowo–fosforanowych bazuje na szklawie glinokrzemianowym z dodatkiem 9,3 – 17,9% tlenku cynku. Materiał ten, stosowany bywa w dentyście jako czasowe wypełnienie, a jego istotną zaletą jest zdolność do

Aluminophosphates and the related polyphosphonates have been applied quite extensively in dentistry and also sometimes also in construction, where the main uses tend to be as retarding admixtures for Portland and high alumina cement hydration in concrete and mortar usage.

## 11. Silicophosphate Cement

More than one type of silicophosphate cement has been produced.

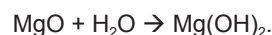
One example consists of powdered wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  and buffered phosphoric acid, which usually sets within 30 minutes, after which rapid compressive strength arises. Up to 50 MPa compressive strength can be developed within 4 hours. Strength development is affected by the particle size distribution of the powdered wollastonite, the phosphorus pentoxide ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) content of the liquid phase and the overall liquid/powder ratio (9).

An acidic crystal surface interaction appears to take place that reduces the apparent surface area of the wollastonite component and frees the bonding constituents for matrix development (29). This cementitious system permits around 30% of the 28 days compressive strength to be developed within 2 hours. Unfortunately the tensile bond strength is very poor compared with compared with conventional concrete substrates, which reduces potential applicability of silicophosphate cements in areas like concrete patching (30).

Another product that is also called 'silicophosphate cement' is based upon an aluminosilicate glass and 9.3-17.9% zinc oxide. This material has been employed as a temporary filler in dentistry, where its sole advantage appears to be its ability to release fluoride which is absorbed by enamel, so giving tooth protection (23).

## 12. Magnesia-Type Cements

Periclase (magnesium oxide) cement hydrates and produces magnesia gel together with crystalline brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . The hydration begins from the cement particle surfaces. This causes the voids and pores to become blocked and segmented with the hydration product (31, 32). The entire structure is densified and strengthened as a result of this process. The basic cementitious reaction occurring is the straightforward hydration reaction:

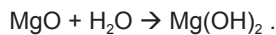


Another cement related to periclase cement in some respects is the high lime-containing magnesiochrome cement that finds application in refractories (33, 34). This cement is based upon both periclase and calcium chromate-chromite. The latter is a complex mineral produced by the combination of lime with chromic oxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in an oxidising atmosphere. Hydration is normally performed with 8% (by weight of cement) magnesium chloride hexahydrate  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solution (30% with water).

uwalniania fluorków, które absorbowane są przez szkliwo i w ten sposób zapewniają ochronę zęba (23).

## 12. Cementy magnezjowe

Cement "peryklazowy" (wyjściowy materiał - tlenek magnezu) hydratyzując tworzy mieszaninę żelu tlenku magnezu z krystalicznym brucytem  $Mg(OH)_2$ . Hydratacja rozpoczyna się na powierzchniach cząstek spoiwa. Pustki i pory zapełniają się i ulegają fragmentacji dzięki produktom hydratacji (31, 32). W wyniku tego procesu struktura zagęszcza się i umacnia. Podstawowa reakcja podczas wiązania ma prosty przebieg, wyrażony równaniem hydratacji:



Innym cementem pokrewnym cementowi peryklazowemu jest w pewnym sensie wysoko wapniowy cement magnezjowo-chromianowy, który znajduje zastosowanie jako materiał ogniotrwały (33, 34). Cement ten zawiera zarówno peryklaz, jak i chromian wapnia – chromit. Drugi z wymienionych składników jest minerałem o złożonym składzie, otrzymywanym w wyniku reakcji wapnia z tlenkiem chromu  $Cr_2O_3$  w atmosferze utleniającej. Hydratację jego przeprowadza się za pomocą 8% (% wagowy cementu) roztworu sześciowodnego chlorku magnezu  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (30% wody w roztworze).

Mechanizm hydratacji jest w zasadzie bardzo podobny jak w przypadku cementu peryklazowego (33, 34). Jednakże powstające produkty mają bardziej złożony skład i zawierają nie tylko hydraty, ale również węglany utworzone w wyniku karbonatyzacji zaczynu. Przykładowe produkty:

- Brucyt  $Mg(OH)_2$
- Zasadowy chlorek magnezu  $Mg(OH)Cl$  (*sic*)
- Dwuwodny chromian wapnia  $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$
- Chromin wapnia  $CaCr_2O_4$
- Portlandyt  $Ca(OH)_2$
- Węglan magnezu (produkt pochodny)  $MgCO_3$
- Węglan wapnia (produkt pochodny)  $CaCO_3$  i
- Węglan wapniowo - magnezowy  $(Ca,Mg)CO_3$ .

## 13. Cementy szklano-jonomerowe

Cementy szklano-jonomerowe (czasem określane jako cementy szklano-poliakrylowe) są cementami polimerowymi wytworzonymi zasadniczo z trzech składników. Składnikami tymi są szkła uwalniające do fazy ciekłej jony (szkło z układu  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ ) oraz kwasy polikarboksylowe (jak na przykład kwas poliakrylowy) i 10% wodny roztwór kwasu winowego jako regulator wiązania.

Mechanizm wiązania cementów szklano-jonomerowych został zaproponowany przez Beileya i współautorów (35). Wymieszanie sproszkowanego szkła, polikwasu i roztworu kwasu winowego prowadzi do dysocjacji polikwasu według równania:

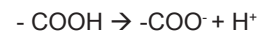
The reaction mechanism basically appears to resemble that of periclase cement (33, 34). However, the products formed are more complex. They consist not only of hydrates, but also of carbonates formed by the effects of carbonation. Examples of the products are:

- Brucite  $Mg(OH)_2$
- Magnesium oxychloride  $Mg(OH)Cl$  (*sic*)
- Calcium chromate dihydrate  $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$
- Calcium monochromite  $CaCr_2O_4$
- Portlandite  $Ca(OH)_2$
- Secondary magnesium carbonate  $MgCO_3$
- Secondary calcium carbonate  $CaCO_3$  and
- Mixed calcium magnesium carbonates  $(Ca,Mg)CO_3$ .

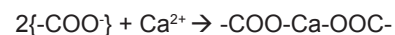
## 13. Glass Ionomer Cements

Glass ionomer cements (also sometimes called glass polyalkenoate cements) are ionic polymeric cements made up essentially of three component systems. These are based upon an ion-leachable glass (like  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ ), a polycarboxylic acid (such as polyacrylic acid) and a 10% (with water) aqueous solution of tartaric acid that controls the rate of setting.

The setting mechanism for glass ionomer cements was set out by Bailey *et al.* (35). The glass powder, the polyacid and tartaric acid solution are mixed, causing the polyacid to dissolve in the solution and ionise:



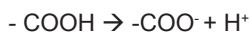
$H^+$  ions exchange for  $Ca^{2+}$  and  $Al^{3+}$  ions within the glass, allowing the latter to form salt bridges with the polyacid:



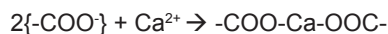
This forms a three-dimensional glass/polycarboxylate gel composite material. Glass particles plus hydrated calcium and aluminium polycarboxylate (such as polyacrylate) are thereby contained within the hardened matrix.

A variant of this procedure is to produce an ionic polymer cement based upon reaction of a solution of a polyalkenoid carboxylic acid (usually ca. 50% acrylic acid), metal powder (often zinc), silicoaluminate (commonly a glass) and a mineral. Reaction proceeds by way of an acid-base mechanism to give an ionic bonded product such as zinc polyacrylate. The actual reactions between the glass and the polyacrylic acid are more complex as indicated above. The setting time corresponds to the formation of calcium polyacrylate, with the aluminium ions reacting significantly slower (8).

Electron probe microanalysis of glass ionomer cements had shown that Al and Ca had left the glass particles to reside within the continuous phase where some Si had also been located. Also, attack by polyacrylic acid had seemingly arisen preferentially at the Ca-rich sites of the glass. These findings were considered to be significant in formulating the theory of setting for these particular cements (36).



Następnie ma miejsce wymiana jonowa  $\text{H}^+$  za  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  obecne w strukturze szkła. Jony te tworzą z polikwasem połączenia mostkowe:



W ten sposób powstaje materiał kompozytowy o charakterze żelu szklano–polikarboksylianowego i strukturze wykazującej przestrzenne usieciowanie. Składnikami stwardniałej matrycy cementowej są cząstki szkła oraz uwodnione polikarboksylany (na przykład poliakrylany) wapnia i glinu.

Inny sposób wytwarzanie materiału szklano–polimerowego polega na skojarzeniu roztworu polialkenoidu kwasu karboksylowego (zawiera około 50% kwasu akrylowego), proszku metalicznego (często jest to cynk) i szkła glinokrzemianowego. W wyniku reakcji typu kwas – zasada tworzy się na przykład poliakrylan cynku o wiązaniach jonowych. W tym przypadku reakcja pomiędzy szkłem i kwasem poliakrylowym ma bardziej złożony przebieg, niż to przedstawiono powyżej. Koniec wiązania odpowiada utworzeniu poliakrylanu wapnia; jonu glinu reagują o wiele wolniej (8).

Analiza spektralna w mikroobszarach wykazała, że w przypadku cementów szklano–jonomerowych Al i Ca opuszczają powierzchnię szkła, aby ułożyć się w produkcie hydratacji pomiędzy cząstkami szkła; w podobny sposób zachowuje się część Si. Reakcja powierzchni szkła z kwasem poliakrylowym inicjowana jest zresztą i zachodzi w sposób uprzywilejowany w miejscach bogatych w Ca. Spostrzeżenia te miały istotne znaczenie przy opracowywaniu teorii opisującej wiązanie omawianych spoiw, charakteryzujących się szczególnymi właściwościami (36).

Cementy szklano–jonomerowe zastąpiły cementy glinokrzemianowe w dentystyce, z uwagi na znakomite właściwości adhezyjne i trwałość. Cementy te stosowane są również jako tworzywa na opatrunki usztywniające po złamaniach.

## 14. Uwagi ogólne

Cementy z grupy cementów Sorela są stosowane do przeróżnych celów w wąskich, „niszowych” dziedzinach w budownictwie, jak również w dentystyce. Dla rozwoju tych materiałów potrzebne są badania na szeroką skalę, które doprowadzą do pełnego zrozumienia natury ich wiązania i twardnienia, jak również pozwolą na precyzyjny opis ich właściwości.

Zagadnieniem, które powinno być dokładniej zbadane w przypadku różnych cementów pokrewnych cementowi Sorela są równowagi pomiędzy fazami uwodnionymi w zmiennych warunkach ciśnienia, temperatury, stężeń i pH. Byłoby też pożyteczne przebadanie większości faz uwodnionych pod kątem ich trwałości.

Niedawno ukazała się interesująca praca Li i Chau (37), którzy to autorzy badali wpływ proporcji pomiędzy  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2$  oraz  $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2$  na właściwości cementu magnezjowo–chlorkowego (MOC). Analiza wyników eksperymentalnych otrzymanych metodą dyfraktometryczną w powiązaniu z odpowiednimi diagramami

Glass ionomer cements have tended to replace aluminosilicate cements in dentistry because of their superior adhesion and long term durability. These cements also find application as splinting materials.

## 14. General Comments

Sorel-related cements do have a variety of purposes in niche areas of construction and also in dentistry. There is still a considerable amount of research and development that needs to be done with these materials, so as to ascertain more fully the precise nature of their setting and hardening properties.

One area that does need to be investigated more fully is equilibrium of the hydrated phases under different conditions of pressure, temperature, concentration and pH for each type of Sorel-related cement. It would be very useful to examine more of the hydrated phases for evidence of long-term durability.

Of interest here is a recent study undertaken by Li and Chau (37), who investigated the influences of the molar ratios  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2$  on the properties of MOC cement. By an integrated assessment of experimental studies of strength development and X-ray diffraction data together with application of the relevant phase diagrams, they showed that the aforementioned molar ratios had a significant influence upon the properties of MOC.

For MOC consisting predominantly of the 5:1:8 Phase (2), molar ratios for  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2$  of 11-17 and for  $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2$  of 12-18 were found to be the best ranges for design purposes (37). However, the choice of the molar ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2$  largely depends upon the molar ratio  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2$  for controlling the paste workability. Hence the most critical parameter to be selected in the slurry design process is the molar ratio  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2$ , although the reactivity of the MgO powder is also important. In this work the optimum  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2$  ratio was 13, which could be used as a starting point for the best formulation in normal practice with given raw materials.

Analogous design principles to the above should also be useful to employ with various Sorel-related cements such as magnesium oxysulphate and magnesia ammonium phosphate cements for selecting optimum chemical formulations in practice.

There are many Sorel-related cements that are produced by acid-base hydration reactions and commonly give quick setting and rapid-hardening. These products include a large number of aqueous and non-aqueous (chelate) cements, often involving organic acid salts. However, apart from occasional employment in dentistry for some of these products, most of them do not as yet appear to have any industrial applications. Wide exemplification of the existence of such cements has been given (23).

## 15. Conclusions

- This work has highlighted areas where various Sorel and related cements can be suitably employed in practice, as well as addressing their shortcomings.

fazowymi, jak również ocena wyników testów wytrzymałościowych doprowadziły do potwierdzenia istotności wpływu stosunków molowych  $MgO/MgCl_2$  i  $H_2O/MgCl_2$  na właściwości cementów magnezowo - chlorkowych.

Stwierdzono, że dla cementów magnezowo–chlorkowych zawierających głównie fazę 5:1:8 (2), najlepsze wyniki osiągają materiały charakteryzujące się stosunkiem molowym  $MgO/MgCl_2$  wynoszącym 11 – 17 oraz  $H_2O/MgCl_2$  wynoszącym odpowiednio 12 - 18 (37). Jednakże wybór proporcji dla  $MgO/MgCl_2$  w znacznej mierze zależy od  $H_2O/MgCl_2$ , z uwagi na kontrolę urabialności zaczynu. W ten sposób najbardziej wrażliwym parametrem przy projektowaniu zawiesiny spoiwowej staje się stosunek molowy  $MgO/MgCl_2$ , chociaż równie ważna jest reaktywność drobno zdyspergowanego  $MgO$ . W omawianej pracy optymalny stosunek  $MgO/MgCl_2$  wynosił 13 i to może być wartość wyjściowa przy ustalaniu składu spoiwa w praktyce, przy zastosowaniu określonych materiałów surowcowych.

Analogiczne zasady projektowania składu spoiwa można z powodzeniem zastosować w przypadku innych odmian cementu Sorela, takich jak cement magnezowo–siarczanowy i cement magnezowy amonowo–fosforanowy, co pozwoli na wybór optymalnej formuły chemicznej w praktyce.

Jest wiele spoiw typu cement Sorela, które wytwarzane są w wyniku reakcji pomiędzy kwasem i zasadą, jak również wykazują szybkie wiązanie i narastanie wytrzymałości. Spoiwa te obejmują sporą liczbę materiałów, uwodnionych i nieuwodnionych (chelatowych). Ich składnikami są często sole kwasów organicznych. Jednakże, oprócz sporadycznych zastosowań w dentystyce, większość z nich nie ma dotychczas zastosowania. Obszerne opracowanie przeglądowe na ten temat stanowi praca (23).

## 15. Wnioski

- Dokonano przeglądu zastosowań różnych cementów pokrewnych cementowi Sorela, wskazano też ich wady.
- Jak wykazano w części pierwszej opracowania (2), dla cementu Sorela są znane pewne wąskie dziedziny zastosowań, jak również doskonale wiadomo, gdzie użycie tego materiału nie jest wskazane. W kontakcie ze zbrojeniem cement Sorela, którego zaczyn wykazuje pH około 10-11, stwarza zagrożenie korozyjne, ale w kontakcie z włóknem szklanym mógłby okazać się pożyteczny, w przeciwieństwie do zaczynu z cementu portlandzkiego o wysokim pH, na poziomie 12 – 13.
- Spośród cementów pokrewnych cementowi Sorela, cement magnezowo–siarczanowy MOS może być zastosowany wszędzie tam, gdzie cement Sorela i z większą korzyścią. Jest stosunkowo niewiele prac omawiających eksperymenty odnoszące się do procesu hydratacji tego cementu. Potrzeba ich więcej.
- Cementy z tlenkiem i chlorkiem cynku jako składnikami podstawowymi (ZOC) mają niewielkie zastosowanie obecnie, lecz

- As indicated in Part 1 (2), MOC (Sorel cement) has well-defined niche areas of use together with clear areas where MOC should not be applied, particularly where there is potential for corrosion of reinforcement. Having a pH of ca. 10-11 compared with ordinary Portland cements of 12-13 can be very useful in particular circumstances, such as usage with glass fibres.
- Amongst the Sorel-related cements, MOS (magnesium oxysulphate) cement can be employed in niche areas where there are definite advantages over MOC. There is still a relative dearth of experimental data concerning the complex hydration chemistry of MOS cement, where more experimental investigation is required.
- ZOCs (zinc oxychloride cements) find little in the way of application nowadays, but have found intermittent usage in more recent times for treating the fungal infection *dry rot* on plaster surfaces.
- MAPCs (magnesia ammonium phosphate cements) have found a niche market in repair work like patching up road surfaces and airport runways. Although there have been some important investigations of the hydration behaviour of these cements, there is still a great deal of investigative work needed if their range of applicability is to be extended. The water/cement ratio is highly critical in their usage.
- Some of these cements (such as aluminium oxychloride, magnesium phosphate, calcium phosphate, sodium metaphosphate, aluminophosphate, silicophosphate and magnesia-type) have their own particular applications, as discussed in the text.
- Glass ionomer cements are probably the best types of dental cements in current usage, but again there is much more work required to understand more fully the complexities of their hydraulic actions, if there is to be a broader range of further applications for this type of product.
- A number of these Sorel-related cements can be applied in refractories, as indicated.
- Sometimes what are effectively mixtures of Sorel and Sorel-related cements are used in practice. Examples include magnesium oxychloride and magnesium oxysulphate cements, magnesium oxychloride (or oxysulphate) and magnesia phosphate cements, and also acid-soluble magnesia cement (ASMC) which is basically an *in situ* Sorel cement used in specialist well cementing operations (2).
- There is undoubtedly potential for further developments in applications for these Sorel-type cements in niche applications that can benefit from their special properties. However, there is much more experimentation that needs to be undertaken, so that these materials can be better understood.

do niedawna były używane jako środek zwalczający pewne mikroorganizmy niszczące powierzchnię tynków.

- Cementy magnezjowe amonowo–fosforanowe (MAPC) znalazły zastosowanie jako materiał do naprawy nawierzchni dróg i nawierzchni pasów startowych lotnisk. Pomimo, że proces hydratacji tych cementów został dobrze przebadany, potrzeba dalszych studiów w celu rozszerzenia zakresu ich stosowalności. Niezwykle ważnym parametrem jest w tym wypadku stosunek wodno–cementowy.
- Niektóre z tych cementów (na przykład cementy produkowane w oparciu o tlenek i chlorek glinu, fosforan magnezu, metafosforan sodu, cementy glinianowo–fosforanowe, krzemianowo–fosforanowe i magnezjowe) mają swoje specyficzne zastosowania, omówione w prezentowanej pracy.
- Cementy szklano–jonomerowe są obecnie uważane za najlepsze cementy dentystyczne, ale znów należy podkreślić, że potrzeba wiele wysiłku, aby w pełni zrozumieć złożoność ich działania, o ile mają znaleźć inne zastosowania w przyszłości.
- Jak wskazano powyżej, wiele spoiw pokrewnych cementowi Sorela może znaleźć zastosowanie w charakterze materiałów ogniotrwałych.
- Niektóre mieszanki cementu Sorela i innych tego typu spoiw okazały się w praktyce bardzo skuteczne. Na przykład cement magnezjowo–chlorkowy i cement magnezjowo–siarczanowy, cement magnezjowo–chlorkowy (lub magnezjowo–siarczanowy) i cement magnezjowo–fosforanowy, jak również rozpuszczalny w kwasie cement magnezjowy (ASMC), który jest w zasadzie cementem Sorela stosowanym w specjalistycznych pracach cementacyjnych w wiertnictwie (2).
- W materiałach pokrewnych cementowi Sorela tkwi spory potencjał, z którym można wiązać dalszy rozwój zastosowań w pewnych pracach wysoce specjalistycznych. Potrzeba jednak podejmować intensywne badania w celu lepszego zrozumienia właściwości tych materiałów.

## Literatura / References

1. S. Sorel: Sur un nouveau ciment magnésien. Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris 65, 102-104 (1867).
2. J. Bensted: Cementy Sorela i pokrewne. Część 1: Cement Sorela, znany także jako cement oksychlorkowo-magnezowy. / Sorel and related cements. Part 1. Sorel Cement, also known as magnesium oxychloride cement (MOC). Cement-Wapno-Beton No.5, 297-316 (2006).
3. T. Demediuk, W.F. Cole and H.V. Hueber: Studies on magnesium and calcium oxychlorides. Australian Journal of Chemistry 8, 215-233 (1955).
4. S. Sorel: Procédé pour la formation d'un ciment très-solide par l'action d'un chlorure sur l'oxyde de zinc. Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris 41, 784-785 (1855).
5. A. Droit: Oxychlorures de zinc. Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Paris 150, 1426-1428 (1910).
6. W. Feitknecht, H.R. Ostwald and H.E. Forsberg: Über die Struktur der Hydroxidchloride  $\text{MeOHCl}$ . Chimia (Schweiz) 13 (4), 113-118 (1959).
7. C.A. Sorrell: Suggested chemistry of zinc oxychloride cements. Journal of the American Ceramic Society 60, 217-220 (1977).
8. P. Barnes (Ed.): 'Structure and Performance of Cements'. Elsevier Applied Science Publishers, London (1984).
9. V.S. Ramachandran, R.F. Feldman and J.J. Beaudoin: 'Concrete Science – Treatise on Current Research'. Heyden Publishers, London, New York, Rheine (1981).
10. W. Nowacki and J.N. Silverman: Crystal structure of zinc hydroxychloride II,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ . Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie 115, 21-51 (1961).
11. W. Nowacki and J.N. Silverman: Appendix to the paper 'Crystal structure of zinc hydroxychloride II,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ '. Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie 117, 238-240 (1982).
12. T. Demediuk and W.F. Cole: A study of magnesium oxysulphates. Australian Journal of Chemistry 8, 287-294 (1957).
13. O.B. Adamovichiute, I.V. Yanitskii and B.I. Vektaris: On the hardening of magnesium cement (*in Russian*). Zhurnal Prikladnoi Khimii 35, 2551-2554 (1962).
14. L. Urwongse and C.A. Sorrell: Phase relationships in magnesium oxysulphate cements. Journal of the American Ceramic Society 63, 523-526 (1980).
15. C. Montemartini and L. Losana: Equilibri fra i solfati doppi e le soluzioni acque e gli acidi solforici delle soluzioni alcune. L'Industria Chimica (Roma) 4, 199-205 (1929).
16. B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp, P.A. Siddi and B. El Jazairi: Chemical reactions in magnesia-phosphate cement. British Ceramic Proceedings 35, 141-154 (1984).
17. B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp and B. El Jazairi: The chemical composition of mortars made from magnesia-phosphate cement. Cement and Concrete Research 18 (3), 415-425 (1988).
18. J. Bensted: Nuovi cementi – Cementi Sorel e cementi chimici affini. / Novel cements – Sorel and related cements. Il Cemento 86 (4), 217-228 (1989).
19. J. Bensted: Cement science – Is it simple? / Czy nauka o cementach jest nauka prosta? Cement-Wapno-Beton No.1, 6-19 (2001).
20. I. Neiman and A.C. Sarnia: Setting and thermal reactions of phosphate investments. Journal of Dental Research 59, 1478-1485 (1980).

---

Pierwsza część pracy Prof. Bensteda ukazała się w numerze 5 z 2006 roku, str. 297.

First part of the paper was published in 5 issue of 2006 year, page 297.

21. J. Bensted: Special cements, in 'Lea's Chemistry of Cement and Concrete', 4<sup>th</sup> Edition, (Editor: P.C. Hewlett), pp. 779-835. Arnold Publishers, London (1998).
22. S.S. Seehra, S. Gupta and S. Kumar: Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavements – Characterisation and durability aspects. *Cement and Concrete Research* 23 (2), 254-266 (1993).
23. A.D. Wilson and J.W. Nicholson: 'Acid-Base Cements – Their Biomedical and Industrial Applications'. Cambridge University Press, Cambridge (1993).
24. J. Bensted: A discussion of the paper 'Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavements – Characterisation and durability aspects', by S.S. Seehra, S. Gupta and S. Kumar. *Cement and Concrete Research* 24 (3), 595-596 (1994).
25. T. Finch and J.H. Sharp: Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements. *Journal of Materials Science* 24, 4379-4386 (1989).
26. J. Lemaître, A. Mirtchi and A. Mortier: Calcium phosphate cements for medical use: State of the art and perspectives of development. *Silicates Industriels* 52, 141-146 (1987).
27. J.R. Partington: 'General and Inorganic Chemistry for University Students', 3<sup>rd</sup> Edition. Macmillan & Co. Ltd, London (1958).
28. J. Ando, T. Shinada and G. Hiraoka: Reactions of monoaluminium phosphate with alumina and magnesia (*in Japanese*). *Yogyo-Kyokai-Shi* 82, 644-649 (1974).
29. C.E. Semler: A quick-setting wollastonite phosphate cement. *American Ceramic Society Bulletin* 55, 983-985, 988 (1976).
30. R.G. Pike and W.M. Baker: Concrete patching materials. Federal Highway Administration Report FHWA-RD-74-55, Washington DC (1974).
31. A.A. Pirogov: The effect of sulphite wastes on the hydration and cementing properties of calcined magnesite (*in Russian*). *Ogneupory* 24, 79-82 (1959).
32. A.A. Pigorov and A.I. Kovalev: Electron microscopic investigation of the action of surface active agents on the hydration of periclase (*in Russian*). *Doklady Akademiiy Nauk SSR* 125, 856-858 (1959).
33. M.R. Kamel: Abbindeigenschaften von hochkalkhaltigen Magnesia-Chromzusammensetzung. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 57 (4/5), 91-93 (1980).
34. M.R. Kamel: Caratteristiche strutturali in cementi refrattari al magnesio cromo induriti ad alto tenore in calce. / Structural features in hardened high-lime magnesiochrome refractory cements. *Il Cemento* 82 (2), 107-116 (1985).
35. L.G. Howarth, B. Ellis and J.E. Bailey: 'Glass Ionomer Cements'. University of Sheffield, UK (1988).
36. T.I. Barry, D.J. Clinton and A.D. Wilson: The structure of a glass ionomer cement and its relationship to the setting process. *Journal of Dental Research* 58, 1072-1079 (1979).
37. Z. Li and C.K. Chau: Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement. *Cement and Concrete Research* 37 (6), 866-870 (2007).

### 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 przysyłać 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 12 423 33 55; fax: +48 12 423 33 45.

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

Czasopismo jest również dostępne w wersji elektronicznej

Redakcja nie bierze odpowiedzialności za treść publikowanych ogłoszeń