

Uwodnione gliniany wapniowe w zaczynie cementowym – przegląd stanu zagadnienia

Hydrated calcium aluminates in cement paste – an up to date review

1. Wstęp

Nie ulega wątpliwości, że o właściwościach cementów decyduje zawartość alitu, którego reakcja z wodą powoduje powstawanie najcenniejszej fazy zaczynu, a mianowicie uwodnionego krzemianu wapniowego C-S-H. Jednak w skład klinkieru portlandzkiego wchodzi także, oprócz drugiego krzemianu – belitu, gliniany i żelaziany wapniowe. Przemysłowa produkcja klinkieru nie byłaby możliwa bez tych składników, bowiem, jak wiadomo tworzą one stop klinkierowy i umożliwiają krystalizację alitu w zakresie temperatur od około 1350°C do 1450°C, która jest maksymalną temperaturą materiału w piecu obrotowym. Udział glinu i żelaza w klinkierze jest zresztą normalną konsekwencją ich występowania w marglach i glinach, będących klasycznymi surowcami do produkcji klinkieru. Składniki te tworzą w klinkierze portlandzkim dwie fazy: glinian trójwapniowy i brownmillerit. Ta pierwsza ma dosyć stabilny skład, natomiast druga zmienny, zwykle uznawany za bliski stosunkowi A/F wynoszącego 1, lecz jak wiadomo może on ulegać zmianie w szerokich granicach ze względu na przynależność do roztworów stałych o skrajnych składach $C_2F - C_6A_2F$.

Wpływ faz glinianowych i żelazianowych na właściwości cementu jest różnie oceniany. Najwięcej problemów przysparza glinian trójwapniowy, który zmniejsza trwałość betonu w przypadku korozji siarczanowej. Ma także największe ciepło twardnienia, co jest niekorzystną właściwością, zwłaszcza w przypadku betonów masywnych. C_3A ma także duży niekorzystny wpływ na reologię mieszanki betonowej, reaguje bowiem bardzo szybko z wodą tworząc ettringit już od pierwszych minut od zmieszania cementu z wodą. Powoduje to pogorszenie urabialności betonu.

Glinian trójwapniowy może tworzyć w zaczynie cementowym wiele różnorodnych faz, o złożonym składzie. Ich skład i warunki powstawania zostaną omówione w niniejszym artykule.

2. Układ $CaO-Al_2O_3-H_2O$

Uwodnione gliniany wapniowe tworzą wielką liczbę faz metatrwałych. Wprawdzie występują one często jako dobrze wykrystalizo-

1. Introduction

It is well known, that the decisive influence on cement properties has alite, which reacting with water gives the most important paste phase – hydrated calcium silicate C-S-H. However, in the Portland cement clinker other phases – beside second silicate belite – calcium aluminates and ferrites – are included. The industrial production of clinker without these components should not be possible because they form clinker melt from which alite is crystallized in the temperature range of about 1350°C to 1450°C. The last is the highest temperature of material in the rotary kiln. The participation of alumina and iron in clinker formation is moreover a normal consequence of their presence in marl and clay being the classic raw materials for clinker production. These components are forming normally in clinker two phases: tricalcium aluminate and brownmillerite. The first has relatively stable composition, but the second variable usually assumed to be close to A/F ratio equal 1. However, as it is known, that it can vary in large range because the belonging to the solid solution series of extreme composition $C_2F - C_6A_2F$.

The influence of aluminate and ferrite phases on the properties of cement is estimated differently. Many problems are connected to tricalcium aluminate, which decrease the durability of concrete in case of sulphate attack. It has also the highest heat of hydration, which is unfavourable in case of massive concrete constructions. C_3A has also disadvantageous influence on concrete mix rheology, forming quickly ettringite which decrease the mix workability.

Tricalcium aluminate as well as C_4AF can form in the paste several different phases, of complex composition. Their composition and the conditions of formation will be presented in this paper.

2. The system $CaO-Al_2O_3-H_2O$

The hydrated calcium aluminates form a large number of the metastable phases. Indeed, they form frequently a well crystallized hydrates, however, because of their large number of polymorphic forms and facility to transform under CO_2 influence in the carboa-

wane hydraty, jednak ze względu na liczbę ich odmian polimorficznych oraz wielką łatwość, z jaką przechodzą pod wpływem CO_2 w węglanogliniany, identyfikacja tych faz jest utrudniona. W zaczynie cementowym mogą one także tworzyć nanomieszanki z fazą C-S-H. Z tego względu najlepiej będzie rozpocząć omówienie hydratacji glinianów wapniowych od przedstawienia układu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ [rysunek 1].

W układzie C-A-H, zabezpieczonym przed CO_2 , mamy dużą grupę tak zwanych glinianów heksagonalnych, tworzących płytki heksagonalne. Są to wszystkie fazy metatrwałe, jedynym bowiem trwałym uwodnionym glinianem wapniowym jest regularny C_3AH_6 (1, 2). Tworzy on się jednak dopiero w wyniku reakcji glinianów wapniowych z wodą w temperaturze wyższej od 45°C (3). W niższych temperaturach najpierw powstają nietrwałe gliny heksagonalne. W układzie $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ występują dwie metatrwałe fazy: C_4AH_{19} i C_2AH_8 . Tworzą one ze sobą ograniczone roztwory stałe, którym zwykle przypisuje się wzór: $\text{C}_{2,0\dots2,4}\text{A}\cdot\text{H}_{8,0\dots10,2}$.

W temperaturach niższych od 20°C powstaje w omawianym układzie metatrwała faza CAH_{10} , która ma duże znaczenie w przypadku cementów glinowych. W temperaturze wyższej od 20°C faza ta przechodzi w hydrat C_2AH_8 i amorficzny AH_3 . Według Jonesa (2) jest to pewien zakres temperaturowy od 20°C do 25°C i jeszcze w 22°C tworzy się faza CAH_{10} . Dopiero powyżej tej temperatury przechodzi wyżej podaną przemianę. Jednak w procesie hydratacji cementu glinowego i przy małym stosunku w/c faza CAH_{10} tworzy się nawet w temperaturze 25°C .

Morfologia hydratów heksagonalnych wskazuje na ich warstwową budowę, a grubość warstwy elementarnej odpowiada największej odległości płaszczyzn podstawowych na rentgenogramie. Warstwy te są złożone z oktaedrów $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ i $[\text{Ca}(\text{OH})_6]^{4+}$ połączonych narożami [rysunek 2.]. Główna warstwa ma w związku z tym skład $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ (4). Struktura tych faz jest związana ze strukturą

luminates, their identification is difficult. In cement paste they can form also nanomixtures with C-S-H phase. For these reasons the best approach will be to discuss the hydration of calcium aluminates by presenting the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ system [Fig. 1].

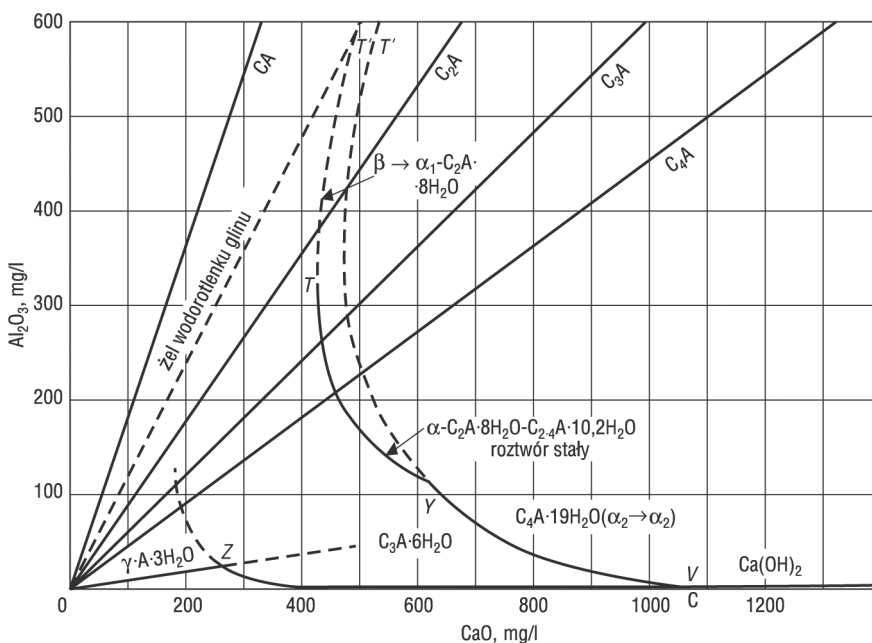
In the system C-A-H, protected against CO_2 , there is a great number of so called hexagonal hydrates, forming hexagonal plates. All of them are metastable phases, the only stable hydrated calcium aluminate is regular C_3AH_6 (1, 2). However, it is formed, not before the calcium aluminates reaction with water at temperature exceeding 45°C (3). At lower temperature the metastable hexagonal aluminates are firstly formed. In the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ two metastable phases exist: C_4AH_{19} and C_2AH_8 . They form limited solid solution to which the formula $\text{C}_{2,0\dots2,4}\text{A}\cdot\text{H}_{8,0\dots10,2}$ is usually given.

At temperatures lower than 20°C in this system the metastable phase CAH_{10} is formed, which is very important for High Alumina Cements. At temperature higher than 20°C this phase is transformed in the hydrate C_2AH_8 and amorphous AH_3 . According to Jones (2) there is some temperature range from 20°C to 25°C and at 22°C the phase CAH_{10} is still formed. Only above this temperature it transforms as shown above. However, in the hydration of Alumina Cement and at low w/c ratio the phase CAH_{10} is formed even at 25°C .

The morphology of hexagonal hydrates indicates their layer structure, and the thickness of the principal layer corresponds to the highest distance of principal planes on the X-ray pattern. These layers are composed of $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ and $[\text{Ca}(\text{OH})_6]^{4+}$ octahedra with linked corners [Fig. 2]. The principal layer has accordingly the composition: $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ (4). The structure of these phases can be derive from the structure of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in which each third Ca^{2+} ion is substituted by Al^{3+} and Fe^{3+} . The smaller ions of alumina and iron cause the disordering of this structure due to the displacement of Ca^{2+} ions and permits their coordination with H_2O molecules from interlayer, besides the six OH^- ions. In connection with this Taylor (5) includes these water molecules to the composition of principal layer, which thus has the composition $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$. The phases of hydrated calcium aluminates have the hexagonal cell with $a = 570 - 590$ pm.

Depending upon the concentration in solution of $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ and Ca^{2+} ions at 25°C two aluminate phases can form: C_2AH_8 and C_4AH_{19} . It was considered that C_2AH_8 has three polymorphic phases: α , α_2 and β , however it was not confirmed in the work of Scheller and Kuzel (6).

The composition of fourcalcium aluminate was firstly defined as C_4AH_{13} , but it was show finally that at 25°C with liquid phase coexists C_4AH_{19} . It is transformed to C_4AH_{13} during drying. At temperature higher than 50°C in some conditions it



Rys. 1. Krzywe rozpuszczalności w układzie $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ w temp. 25°C (2)

Fig. 1. The solubility curves in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C (2)

Ca(OH)₂, w której co trzeci jon Ca²⁺ jest zastępowany przez Al³⁺ i Fe³⁺. Mniejsze jony glinu i żelaza powodują zaburzenie tej struktury, co powoduje pewne przesunięcie jonów Ca²⁺ i umożliwia ich koordynację przez cząsteczki H₂O z płaszczyzny międzywarstwowej, obok sześciu jonów OH⁻. W związku z tym Taylor (10) włącza te cząsteczki wody do składu warstwy głównej, która w związku z tym ma skład [Ca₂(Al,Fe)(OH)₆·2H₂O]⁺. Fazy uwodnionych glinianów wapniowych charakteryzują się heksagonalną komórką elementarną o a = 570 – 590 pm.

W zależności od stężenia w roztworze jonów Al(OH)₄⁻ i Ca²⁺ w temp. 25°C powstają dwie fazy glinianowe: C₂AH₈ oraz C₄AH₁₉. Uważano, że C₂AH₈ tworzy trzy odmiany polimorficzne: α₁, α₂ i β, jednak nie zostało to potwierdzone w późniejszych badaniach Schellera i Kuzela (6).

Skład glinianu czterowapniowego początkowo określano jako C₄AH₁₃, okazało się jednak ostatecznie, że w temperaturze 25°C z fazą ciekłą współistnieje C₄AH₁₉. Przechodzi ona w C₄AH₁₃ w procesie suszenia. W temperaturze przekraczającej 50°C w pewnych warunkach może występować w kontakcie z roztworem C₄AH₁₃·C₄AH₁₉ tworzy także dwie odmiany α₁ i α₂, z których α₂ jest bardziej trwała i ma mniej zaburzoną strukturę (1).

Przy wilgotności względnej od 12 do 81% hydrat C₄AH₁₃ występuje tylko w jednej fazie β, która daje linię od płaszczyzny podstawowej przy d = 790 pm. Ulega on stopniowemu odwodnieniu do zawartości 11H₂O i 7H₂O, ten pierwszy daje linię przy 740 pm. Hydrat zawierający 7H₂O ma tylko grupy hydroksylowe (2,7). Oba hydraty łatwo ulegają powtórnemu uwodnieniu, dając C₄AH₁₃ przy 81% wilgotności względnej.

Hydraty heksagonalne przechodzą stopniowo w temperaturze pokojowej w C₃AH₆. Uważa się, że reakcja ta biegnie „przez roztwór”, obejmując rozpuszczanie faz heksagonalnych i krystalizację fazy regularnej (1). Szybkość procesu rośnie z temperaturą, lecz także z pH. C₃AH₆ powstaje w procesie hydratacji C₃A w gotującej się wodzie lub w parze nasyconej. Struktura tej fazy jest regularna, komórka przestrzennie centrowana, a = 1256-1258 pm, grupa przestrzenna Ia₃d, w komórce mieści się osiem „cząsteczek” według wzoru.

Na krzywej TG C₃AH₆ występuje jeden stopień odwodnienia w temperaturze 275°C, brak hydratów pośrednich. W temperaturze ponad 275°C powstaje faza C₃AH_{1,5}, która uważana jest za metatrwały relik C₃AH₆. Jej rentgenogram jest zbliżony do C₁₂A₇. W temperaturze 550°C C₃AH_{1,5} rozkłada się na CaO i C₁₂A₇.

W warunkach hydrotermalnych w zakresie temperatur 225 – 400°C C₃AH₆ daje C₄A₃H₃ i uwalnia Ca(OH)₂ [rysunek 3]. Prawdopodobna budowa tej fazy jest następująca: Ca₄Al₆O₁₀(OH)₆.

W układzie CaO-Al₂O₃-H₂O występują trzy fazy trwale termodynamicznie: C₃AH₆, Ca(OH)₂ i Al₂O₃·3H₂O. Natomiast krzywe T'TYV odpowiadają składowi fazy ciekłej pozostającej w metatrwałej równowadze z hydratami heksagonalnymi [rysunek 1]. V jest metatrwałym punktem zerowym C₄AH₁₉ – Ca(OH)₂,

can coexist with the solution. C₄AH₁₉ forms also two modification α, and α₂, from which α₂ is more stable and has less disordered structure (1).

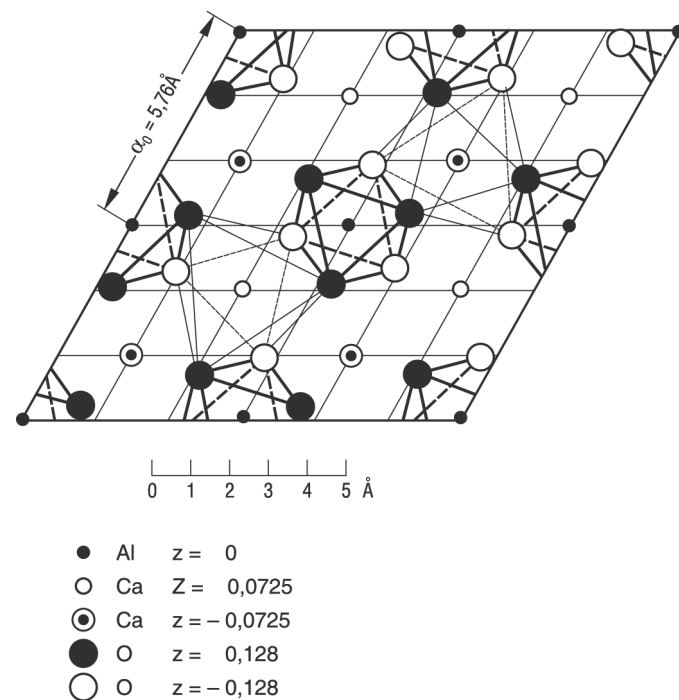
At the relative humidity from 12 to 81% the hydrate C₄AH₁₃ forms only one phase β, which gives on X-ray pattern the peak from principal plane at d = 790 pm. It undergoes gradual dewatering to 11 H₂O and 7 H₂O, from which the first gives the peak at 740 pm. The hydrate with 7 H₂O has only hydroxyl groups (1, 7). Both hydrates are easily rehydrated, transforming to C₄AH₁₃ at relative humidity of 81%.

The hexagonal hydrates at room temperature are transformed slowly to C₃AH₆. It is assumed that it is a “through solution” reaction embracing the dissolution of hexagonal phases and crystallization of cubic phase (1). The rate of process is increasing both with temperature and pH. C₃AH₆ is formed during C₃A hydration in boiling water or in saturated water vapour. The structure of this phase is cubic, cell is space-centred, a = 1256-1258 pm, space group Ia₃d, in the cell eight “molecules” according to chemical formula are located. On TG curve of C₃AH₆ one step of dewatering appears at 275°C, there is no transitory hydrates.

Above 275°C the phase C₃AH_{1,5} is formed which is regarded as the metastable relic of C₃AH₆. Its X-ray pattern is similar to C₁₂A₇. At 550°C C₃AH_{1,5} is decomposed to CaO and C₁₂A₇.

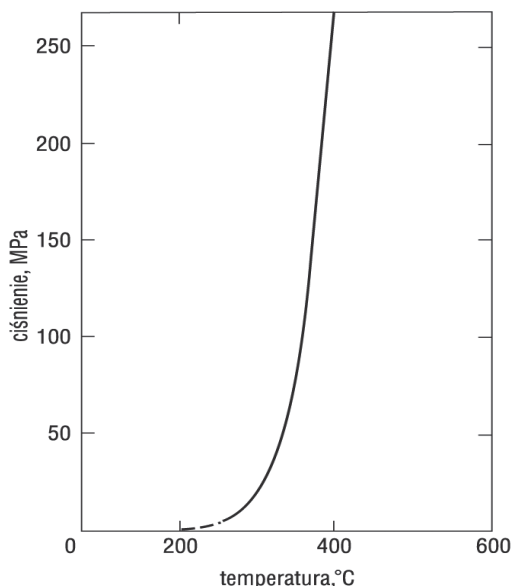
In hydrothermal condition and at temperature range 225-400°C C₃AH₆ is decomposed to C₄A₃H₃ and Ca(OH)₂ [Fig. 3]. Probable structure of this phase is Ca₄Al₆O₁₀(OH)₆.

In the system CaO-Al₂O₃-H₂O three thermodynamically stable phases appear: C₃AH₆, Ca(OH)₂ and AH₃. On the other hand the curves T'TYV correspond to the composition of liquid phase



Rys. 2. Struktura uwodnionego glinianu wapniowego CAH₁₉ (5)

Fig. 2. Structure of hydrated calcium aluminate CAH₁₉ (5)



Rys. 3. Krzywa prężności pary C_3AH_6 (8). W wyniku rozkładu powstają fazy: $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ i $Ca(OH)_2$

Fig. 3. Vapour pressure of C_3AH_6 (8). The products are $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ and $Ca(OH)_2$

a Y odpowiada punktowi niezmiennemu, w którym współistnieją hydraty C_4AH_{19} i C_2AH_8 , a więc stosunek molowy C/A zmienia się od 4 do 2,4. Uważa się, że te hydraty odpowiadają roztworom stałym α_1 - lub α_2 - C_4AH_{19} z α_1 - C_2AH_8 , których skład w punkcie Y jest bliski $C_{2,4}AH_{10,2}$. Ten szereg roztworów stałych kończy się w punkcie T. Faza C_2AH_8 może współistnieć także z fazą ciekłą o składzie odpowiadającym krzywej T' T. Jak widzimy, teoretycznie jest możliwy jeszcze jeden punkt zerozienny, powstały w wyniku przecięcia krzywej YV przez prostą OZ, a więc krzywej trwałego gibbsytu. Trwałym równowagom odpowiadają punkty niezienne: Z: gibbsyt- C_3AH_6 oraz V: $Ca(OH)_2 - C_3AH_6$.

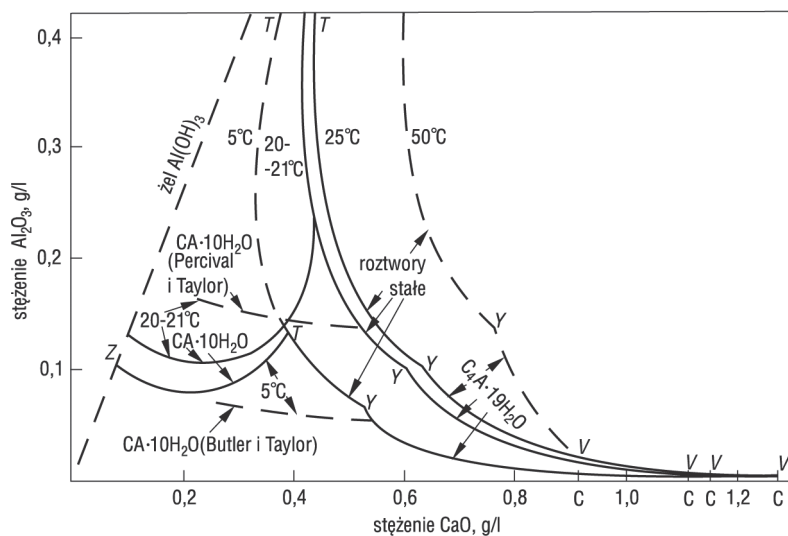
Obniżenie temperatury do 21°C daje układ pokazany na rysunku 4. Występuje na nim dodatkowo krzywa metatrwałej równowagi fazy heksagonalnej CAH_{10} . Dla uproszczenia opuszczono na nim równowagi trwałe: gibbsyt - C_3AH_6 i $Ca(OH)_2 - C_3AH_6$. Punkt Z jest punktem niezmiennym; żel wodorotlenku glinu - CAH_{10} , a punkt T CAH_{10} - roztwory stałe $C_{2-2,4}AH_{8-10,2}$. Taylor i in. (9) stwierdzili, że w temperaturze 5°C ten punkt odpowiada współistnieniu CAH_{10} - C_4AH_{19} . Kilka prac wykazuje, że w temperaturze < 5°C fazą trwałą nie jest już C_3AH_6 , lecz ulega ona przemianom w C_2AH_8 lub C_4AH_{19} , zależnie od składu fazy ciekłej.

3. Uwodnione siarczanogliniany wapniowe i inne gliniany złożone

Uwodnione gliniany wapniowe mogą tworzyć w zaczynie z cementu portlandzkiego dwa rodzaje faz. W przypadku dodatku gipsu C_3A reaguje zawsze w normalnej temperaturze z jonami siarczanowymi i powstaje ettringit $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$. Jest to tak zwany trójsiarczan, skrótowo oznaczany jako AFt. Natomiast gdy stężenie

in metastable equilibrium with hexagonal hydrates [Fig. 1]. V is a metastable invariant point C_4AH_{19} - $Ca(OH)_2$ and Y corresponds to invariant points of hydrates C_4AH_{19} and C_2AH_8 coexistence, thus the molar ratio C/A is changing from 4 to 2.4. It is considered that these hydrates are the solid solution of α and α_2 C_4AH_{19} with α C_2AH_8 which composition is in point Y close to $C_{2,4}AH_{10,2}$. This series of solid solutions ends in point T. The results of Dosch and Keller (9) do not support this conclusion. Taylor (10) states that this phenomenon can be explained by the formation of oriented intergrowths of these phases. The phase C_2AH_8 can coexist also with liquid phase of the composition along the curve T'T. As it can be assumed theoretically is possible still the existence one invariant point formed by intersection of the curve YV with the line OZ, thus of stable gibbsite curve. To stable equilibrium corresponds the invariant points: Z - gibbsite- C_3AH_6 and V - $Ca(OH)_2$ - C_3AH_6 .

Lowering of the temperature to 21°C gives the system showed in Fig. 4. Additionally in its curve of metastable equilibrium of hexagonal phase CAH_{10} appears. For simplification the stable equilibria gibbsite - C_3AH_6 and $Ca(OH)_2$ - C_3AH_6 are omitted. Point Z is the invariant point $Al(OH)_3$ gel - CAH_{10} and point T CAH_{10} - solid solution $C_{2-2,4}AH_{8-10,2}$. Taylor et al. (88) have found that at 5°C this point is concerning the coexistence of CAH_{10} with C_4AH_{19} . Some works are showing that at temperature < 5°C C_3AH_6 is no more the stable phase, but it is transformed to C_2AH_8 or C_4AH_{19} , in dependence of liquid phase composition.



Rys. 4. Układ $CaO-Al_2O_3-H_2O$ w różnych temperaturach (2)

Fig. 4. The system $CaO-Al_2O_3-H_2O$ at different temperature (2)

3. Hydrated calcium sulpho-aluminates and other composed aluminates

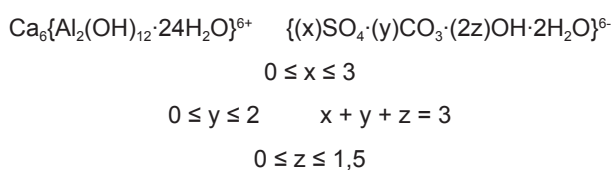
The hydrated calcium aluminates can form in Portland cement paste two kinds of phases. In case of gypsum addition C_3A at ordinary temperature reacts always with sulphate ions with ettringite $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ formation. It is so called trisulphate AFt. When the concentration of sulphate ions in solution is small, for example after gypsum exhaustion, the aluminate $Al[OH_4]^-$ ions react with ettringite with monosulphate $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ AFm formation.

jonów siarczanowych w roztworze jest małe, na przykład po wy-czerpaniu się gipsu, jony glinianowe $Al[OH_4]^-$ reagują z ettringitem tworząc fazę monosiarczanu $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, który skrótowo nazywany jest AFm. W związku z tym, że aniony $[SO_4]^{2-}$ mogą być w strukturze tych faz zastępowane przez inne aniony złożone i proste, na przykład OH^- , Cl^- , oba rodzaje faz: AFt i AFm należą do dużej grupy związków. Związki te mają różną, zwykle nieznaczną zdolność do tworzenia roztworów stałych, co może w znacznym stopniu komplikować ich identyfikację, zwłaszcza że ich struktury są bardzo zbliżone, a więc także rentgenogramy.

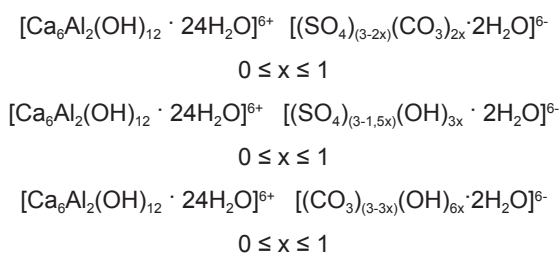
Wzór strukturalny ettringitu ma postać: $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ (10). Jak wynika z tego wzoru jony glinowe mogą być podstawiane przez jony żelazowe, a równocześnie są one oktaedrycznie skoordynowane przez grupy OH^- . W związku z tym, że jak już wspomniano, w tej fazie anion siarczanowy może być podstawiony przez inny, ma ona wzór konstytucyjny $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot X_3 \cdot nH_2O$, w którym $n \leq 2$, a X oznacza jednostkę według wzoru dwuwartościowego anionu, lub dwie jednostki dwuwartościowego anionu (10). Rodzaj anionów, które mogą zajmować pozycje X jest ograniczona, a ilość anionów jednowartościowych, które mogą występować w strukturze fazy AFt jest również ograniczona (10).

Ettringit tworzy z zasady kryształy iglaste, lub pręcikowate, te ostatnie jeżeli krystalizuje w wolnych obszarach w zaczynie, na przykład w porach. Jest on jednak fazą występującą w formie krystalicznej i pojawiającej się na rentgenogramie zwykle już w pierwszej godzinie hydratacji (11). Strukturę ettringitu tworzą kolumny o wzorze empirycznym $\{Ca_3[Al(OH)_6] \cdot 12H_2O\}^{3+}$, ułożone równolegle do osi c, między którymi znajdują się kanały z rozmieszczonymi jonami SO_4^{2-} i pozostałymi cząsteczkami H_2O .

Rodzaj i zakresy roztworów stałych, które może tworzyć faza AFt, szczegółowo omawia Pöllmann ze współautorami w wielu publikacjach (12-15). Roztwory stałe o strukturze ettringitu mogą przyjmować następujące zakresy składów (13):



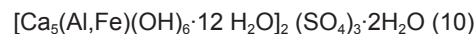
Łatwiej można prześledzić składy tych roztworów stałych gdy są one ograniczone do dwóch anionów. Takie składy podają Pöllmann, i inni (15):



W roztworach stałych $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O - C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ występuje przerwa w zakresie od 100% do 75% fazy węglanowej, która nie przyjmuje jonów siarczanowych do roztworu sta-

Because the $[SO_4]^{2-}$ anions can be substituted in the structure of these phases by other ions simple or composite, for example OH^- , Cl^- , both kinds of phases: AFt and AFm are belonging to the large groups of compounds. These compounds have different, usually low ability to solid solution formation, which can make difficult their identification, especially that their structures are very similar, thus also the X-ray patterns.

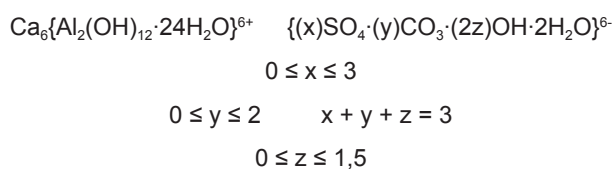
The structural formula of ettringite is:



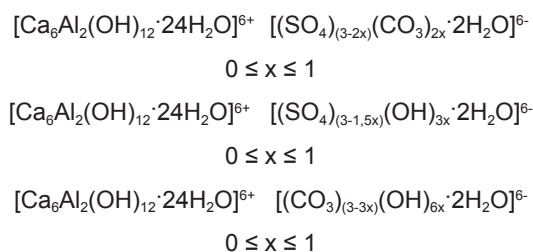
As the result of this formula the aluminate ions can be substituted by iron ions and simultaneously they are octahedrally coordinated by OH^- groups. In connection with the possibility of substitution of sulphate ion in this phase by another anion, which was mentioned earlier, it has the constitutional formula: $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot X_3 \cdot nH_2O$, where $n \leq 2$ and X represents one formula unit of a doubly charged, or two formula units of a singly charged anion (10). The type of anions that can occupy the X sites is limited and the number of singly charged anion which can belong to AFt phase structure is also limited (10).

Ettringite forms as a rule acicular or prismatic crystals, the last if it crystallizes in free volume in the paste, for example in pores. It is the phase appearing in crystalline form and giving peaks on X-ray pattern usually in first hour of hydration (11). The structure is based on columns of empirical formula $\{Ca_3[Al(OH)_6] \cdot 12H_2O\}^{3+}$ and running parallel to the prism (c) axis, with SO_4^{2-} ions and remaining H_2O molecules in the intervening channels.

The kinds and the range of solid solution that can be formed by AFt phase are discussed in detail by Pöllmann et al. in numerous papers (12–15). The solid solution with ettringite structure can have the following range of composition (13):



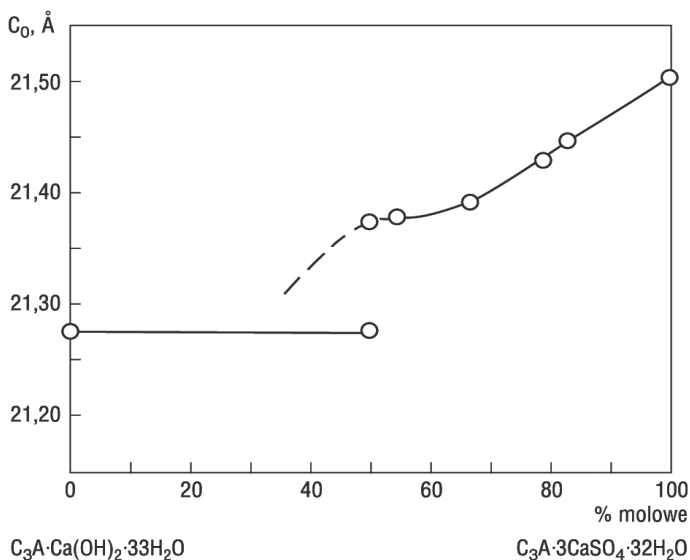
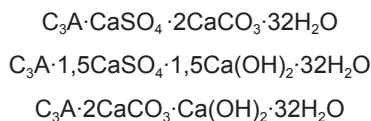
It is easier to overlook the composition of these solid solutions if they are limited to two anions. These formulae are given by Pöllmann et al. (15):



There is a gap in the solid solution series: $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O - C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ in the range from 100% to 75% of carbonate phase, in which the sulphate ions can not be embraced as solid solution. Similar gap is in the series $C_3A \cdot 3Ca(OH)_2 \cdot 32H_2O - C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ in the range of 50 mole % of the first phase [Fig. 5]. The limiting solid solutions containing two anions, particularly important in cement chemistry, will thus have the following

tego. Podobna przerwa występuje w serii $C_3A \cdot 3Ca(OH)_2 \cdot 32H_2O$ – $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ w zakresie do 50% molowych pierwszej fazy [rysunek 5].

Graniczne roztwory stałe, zawierające dwa aniony, szczególnie ważne w chemii cementu, będą więc miały następujące składy:

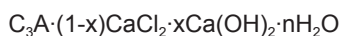


Rys. 5. Roztwory stałe ettringitu i Aft zawierającego $Ca(OH)_2$ (15)

Fig. 5. Solid solutions of ettringite and Aft containing $Ca(OH)_2$ (15)

Występują analogi ettringitu zawierające w miejsce jonów siarczanowych jony CO_3^{2-} i Cl^- :

$C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ i $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 32H_2O$. Schwiete i in. (16) opisują fazę $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 30H_2O$, która jest trwała w temperaturze niższej od $0^\circ C$, a nietrwała w $20^\circ C$. Ma one strukturę identyczną do ettringitu. Göske i Pöllmann (17) podają skład roztworów stałych Aft z $CaCl_2$, które mogą zawierać tylko małe ilości jonów OH^- zastępujących Cl^- :

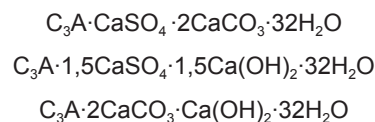


gdzie ($0 \leq x \leq 0,17$).

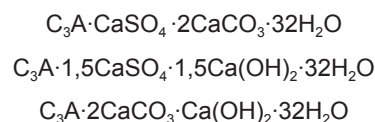
Pöllmann i in. (15,19) oraz Kuzel i Pöllmann (18) omawiają badania ettringitu chromowego $C_3A \cdot 3CaCrO_4 \cdot 32H_2O$ i borowego, który może występować jako $C_3A \cdot Ca[B(OH)_4]_2 \cdot 2Ca(OH)_2 \cdot 36H_2O$ oraz $C_3A \cdot 2Ca[B(OH)_4]_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 30H_2O$. Mogą one także tworzyć roztwory stałe z ettringitem siarczanowym, a jon CrO_4^{2-} może być także podstawiany nie tylko przez SO_4^{2-} lecz również przez CO_3^{2-} , Cl^- i OH^- (18).

W układzie czteroskładnikowym $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$ [rysunek 7] występuje jeden siarczanoglinian (20). Jest to $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, trójsiarczanoglinian Aft, znany w przyrodzie jako minerał ettringit. Powstaje w wyniku reakcji siarczanu wapniowego [jonów siarczanowych] z wodnymi roztworami glinianów wapniowych, krystalizując w postaci igieł. Można go

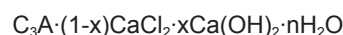
composition:



In solid solutions $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O - C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ there is a gap in the range of 100% to 75% of carbonate phase, in which no solid solution can be formed. The similar gap exists in the series $C_3A \cdot 3Ca(OH)_2 \cdot 32H_2O - C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ in the range up to 50 mole % of the first phase (Fig. 5). The limiting solid solutions containing two anions, particularly important in cement chemistry will have the following compositions:



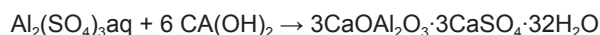
There are the analogues of ettringite in which SO_4^{2-} ions are substituted by CO_3^{2-} and Cl^- : $C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ and $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 32H_2O$. Schwiete et al. (16) describe the phase $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 30H_2O$, which is stable at temperature under $0^\circ C$ and is not stable at $20^\circ C$. It has the same structure as ettringite. Göske and Pöllmann (17) give the composition of solid solution Aft with $CaCl_2$, which can include only low amount of OH^- ions substituting Cl^- :



where: $0 \leq x \leq 0,17$.

Pöllmann et al. (15,19) and Kuzel and Pöllmann (18) present the studies of chromium ettringite $C_3A \cdot 3CaCrO_4 \cdot 32H_2O$ and boron ettringite, which have two forms $C_3A \cdot Ca[B(OH)_4]_2 \cdot 2Ca(OH)_2 \cdot 36H_2O$ and $C_3A \cdot 2Ca[B(OH)_4]_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 30H_2O$. They can form the solid solution with sulphate ettringite and CrO_4^{2-} ion can be substituted not only by SO_4^{2-} ions but also by CO_3^{2-} , Cl^- and OH^- (18).

In the fourcomponents system $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$ (Fig. 7) one sulphoaluminate appears (20). It is $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ trisulphoaluminate, Aft, the known in the nature natural ettringite. It is formed as a reaction product of calcium sulphate [sulphate ions] with water solutions of calcium aluminates, in needles crystals. It can be easily obtained under the influence of aluminium sulphate solution on calcium hydroxide:



Other method is to add water to the mixture of calcium aluminates with gypsum, and also, if it is necessary, with calcium oxide. Some examples are the following:

- $C_3A + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + aq$
- $CA + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2Ca(OH)_2 + aq$
- $C_4A_3 \bar{S} + 8 CaSO_4 \cdot 2H_2O + 6Ca(OH)_2 + aq$

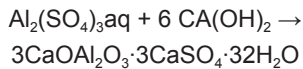
There are of course the schematic formulae because ettringite crystallizes as a product of reaction between ions:



Thus the activity product will be:

$$K = (Ca^{2+})^6 x (Al[OH]_4^-)^2 x (SO_4^{2-})^3$$

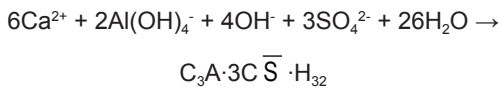
łatwo otrzymać działając roztworem siarczanu glinowego na wodorotlenek wapniowy:



Inna metoda polega na zadaniu wodą mieszaniny glinianów wapniowych z gipsem, a także, jeżeli to konieczne, z tlenkiem wapniowym. Oto kilka przykładów:

- $\text{C}_3\text{A} + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{aq}$
- $\text{CA} + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{aq}$
- $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + 8 \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{aq}$

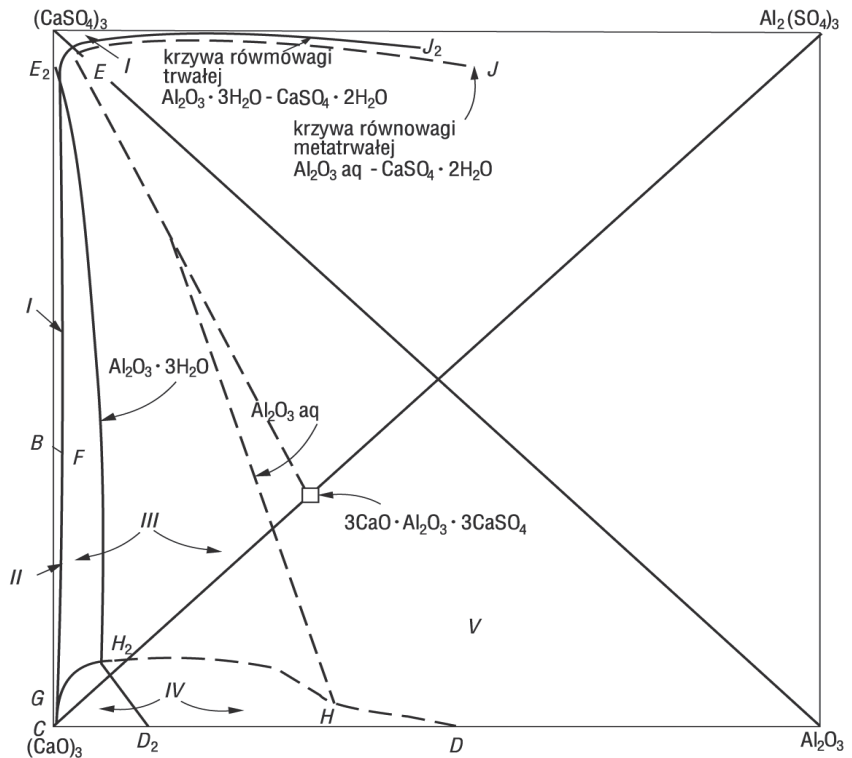
Są to oczywiście zapisy schematyczne ponieważ reakcja powstawania ettringitu przebiega w roztworze pomiędzy jonami:



Iloczyn rozpuszczalności wyniesie więc:

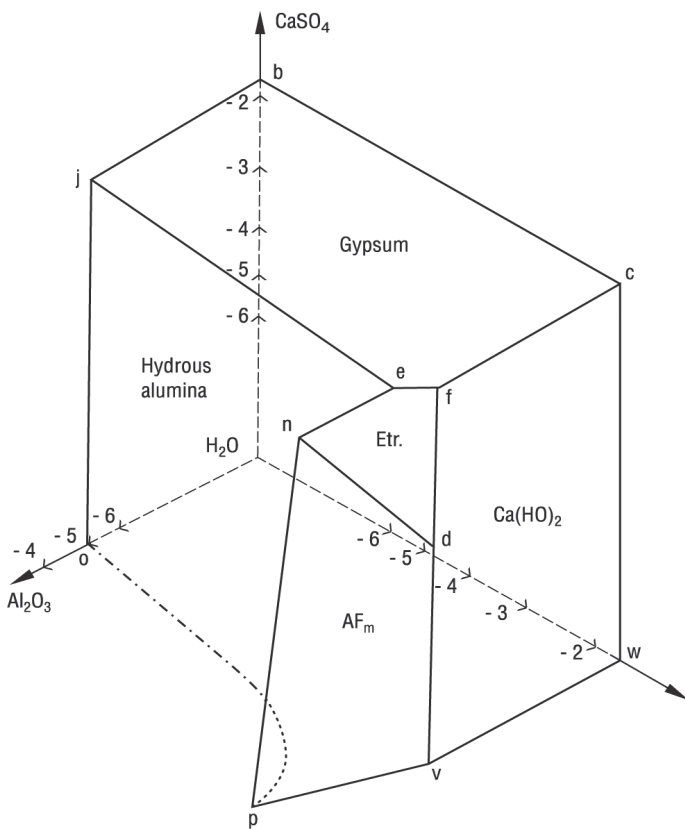
$$K = (\text{Ca}^{2+})^6 \times (\text{Al}[\text{OH}]_4^-)^2 \times (\text{SO}_4^{2-})^3$$

Ettringit pozostaje w równowadze z roztworem zawierającym 0,215 g CaSO_4 ; 0,043 g CaO i 0,035 g Al_2O_3 w litrze. W roztworach mniej stężonych ettringit rozpuszcza się inkongruentnie, przy czym w czystej wodzie daje żel $\text{Al}(\text{OH})_3$ i roztwór o podanym wcześniej składzie. W roztworze wo-



Rys. 6. Układ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ w temp. 25°C (2): I – $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$, II – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, III – ettringit, IV – C_3AH_6 , V – żel $\text{Al}(\text{OH})_3$, VI – gibbsyt, VII – $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$

Fig. 6. The system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ at 25°C (2): I – $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$, II – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, III – ettringite, IV – C_3AH_6 , V – $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel, VI – gibbsite, VII – $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$



Rys. 7. Metatrwałe równowagi w układzie $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ w 20°C pokazujące powierzchnie krystalizacji (10)

Fig. 7. The metastable equilibrium in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ at 20°C showing the crystallization surfaces (10)

Ettringite is in equilibrium with the solution containing 0.215 g of CaSO_4 ; 0.043 g of CaO and 0.035 g of Al_2O_3 in dm^3 . In the solution of lower concentration ettringite dissolves incongruently and in pure water gives the gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ and the solution of the given compositions. In the calcium hydroxide or gypsum solution the solubility significantly decreases and the decomposition is inhibited. In some range of concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaSO_4 ettringite dissolves congruently and by the concentration of CaO over 0.15 g/l gives C_3AH_6 as a second solid phase.

On the Fig. 7 the metastable equilibrium in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ at ordinary temperature is shown, in which the surfaces of solubility of different phases are presented (10).

As was mentioned earlier the second sulphate phase appearing in cement paste is monosulphate. Its structural formula is $[\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})(\text{OH})_6 \cdot \text{X} \cdot \text{nH}_2\text{O}]^+$ (10). In favourable conditions monosulphate forms hexagonal crystals, but more frequently it appears in cement paste as badly crystallized, almost amorphous particles, forming nanometric mixtures with C-S-H phase (Fig. 8).

Monosulphates have layer structure, which was described earlier in case of C_4AH_{19} . It can be remembered that the principal layer together with H_2O molecules, bounded with calcium ions has the formula: $[\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ (10). In simpler AFm structures these units are stacked in such a way as to produce octahedral cavities surrounded by three H_2O molecules from each of the adjacent layers. These cavities may contain X anions, water

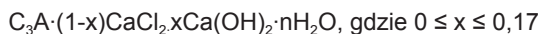
dotlenku wapniowego lub gipsu rozpuszczalność znacznie maleje, a rozkład zostaje zahamowany. W pewnym zakresie stężeń $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaSO_4 ettringit rozpuszcza się kongruentnie, a przy stężeniu CaO większym od 0,15 g/l daje C_3AH_6 jako drugą fazę stałą.

Na rysunku 7 pokazano metatrwałę równowagi w układzie $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ w temperaturze pokojowej, na którym uwidoczniono płaszczyzny rozpuszczalności różnych faz (10).

Jak już wspomniano drugą fazą siarczanową występującą w zaczynach cementowych jest monosiarcazan. Ma on ogólny wzór strukturalny $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a X oznacza to samo co we wzorze fazy AFt (10). W sprzyjających warunkach monosiarcazan tworzy płytkowe kryształy heksagonalne, lecz najczęściej występuje w zaczynie cementowym w postaci maleńkich, źle wykrywalnych, bez mała amorficznych osobników, tworzących nanometryczną mieszaninę z fazą C-S-H [rysunek 8].

Monosiarcazany mają warstwową strukturę, którą opisano wcześniej, przy omawianiu budowy fazy C_4AH_{19} . Można przypomnieć, że główna warstwa wraz z cząsteczkami H_2O , związanymi z jonami wapniowymi ma wzór: $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ (10). W prostszych strukturach AFm te jednostki są tak ułożone, że powstają luki oktaedryczne otoczone przez trzy cząsteczki H_2O , z każdej z otaczających warstw. Te luki mogą zawierać aniony X, cząsteczki wody, lub obie te jednostki razem. Na przykład w fazie $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ każda luka zawiera jon Cl^- , a w monosiarcazanie połowa zawiera aniony SO_4^{2-} , a pozostałe są zajęte przez dwie cząsteczki H_2O (10). Natomiast w strukturze C_4AH_{13} luki te zawierają anion OH^- i jedną cząsteczkę H_2O .

Göske i Pöllmann (17) podają skład roztworów stałych soli Friedla i C_4AH_{13} :



Jak wynika z podanych zakresów roztworów stałych mogą one zawierać bardzo małe ilości jonów OH^- .

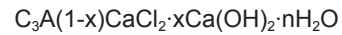
$\text{C}_4\text{A} \bar{\text{S}} \text{H}_{12}$ tworzy roztwory stałe z fazą C_4AH_{13} , w których połowa jonów SO_4^{2-} może być zastąpiona przez jony OH^- . Wcześniejsze doniesienia o powstawaniu ciągłych roztworów stałych były błędne (10). W przypadku dużego stężenia jonów sodu lub potasu w roztworze mogą tworzyć się fazy o złożonym składzie, zawierające te jony w położeniach pomiędzy warstwami (10,19). Na przykład Dosch i inni (21,22) podają występowanie fazy $\text{C}_4\text{A}_{0,9}\text{N}_{0,5}\text{S}_{1,1}\text{H}_{16}$ gdy stężenia jonów glinianowych, siarczanowych i sodowych są wysokie. Struktura jest bliska $\text{C}_4\text{A} \bar{\text{S}} \text{H}_x$, jednak brak pewnej ilości jonów Al^{3+} co jest zrównoważone przez jony Na^+ w obszarach międzywarstwowych.

W przypadku obecności jonów chlorkowych w roztworze łatwo powstaje sól Friedla. Nie tworzy ona roztworów stałych z monosiarcazaniem, lecz związek o składzie $\text{C}_6\text{A}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, w którym obszary międzywarstwowe zawierające jony Cl^- występują przemiennie z tymi obsadzonymi przez jony SO_4^{2-} (23).

W układzie zawierającym jony SO_4^{2-} i OH^- może powstawać związek o następującym składzie (23): $\text{C}_3\text{A} \cdot \frac{1}{2}\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

molecules or both. For example in $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ each cavity contains a Cl^- ion and in monosulphate one half contain SO_4^{2-} anions and remainder contain two H_2O molecules (10). However, in C_4AH_{13} structure these cavities contain one OH^- anion and one H_2O molecule.

Göske and Pöllmann (17) give the solid solutions composition of Friedel's salts and C_4AH_{13} :

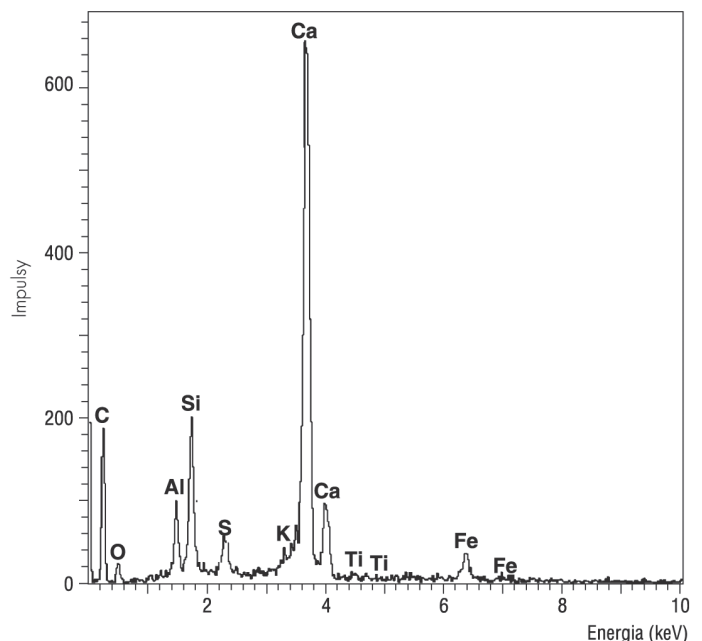
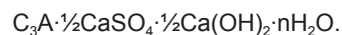


where: $0 \leq x \leq 0.17$

As it results from the range of solid solutions they have only very small content of OH^- ions. $\text{C}_4\text{A} \bar{\text{S}} \text{H}_{12}$ forms solid solutions with C_4AH_{13} in which half of SO_4^{2-} ions can be by OH^- ions. Earlier information about the continuous solid solutions were false (10). In case of high concentration of sodium and potassium ions in solution the phase of composed composition can be formed, containing these ions in the interlayers (10, 19). For example Dosch et al. (21, 22) has reported that the phase $\text{C}_4\text{A}_{0,9}\text{N}_{0,5}\bar{\text{S}}_{1,1}\text{H}_{16}$ can exist when the concentration of aluminates, sulphate and sodium ions is high. Its structure is close to $\text{C}_4\text{A} \bar{\text{S}} \text{H}_x$, but some quantity of Al^{3+} ions are missing which is compensating by Na^+ ions in the interlayers regions.

In the presence of chloride ions in solution Friedel's salt is easily formed. It does not form solid solutions with the sulphate AFm phases, but an ordered compound $\text{C}_6\text{A}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ in which interlayers containing Cl^- probably alternate with ones containing SO_4^{2-} (23).

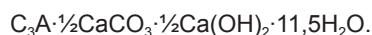
In the system containing ions SO_4^{2-} and OH^- the compound can be formed of following composition (23):



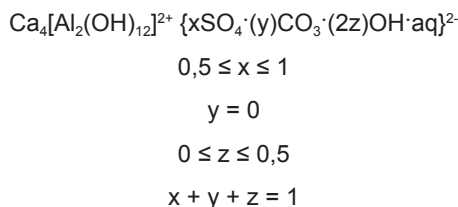
Rys. 8. Typowa mikroanaliza rentgenowska fazy C-S-H w zaczynie cementowym

Fig. 8. Typical microanalysis of C-S-H in cement paste

natomiast jeżeli w roztworze występują jony OH^- i CO_3^{2-} to może powstawać faza:



Równoczesne występowanie w roztworze anionów OH^- , SO_4^{2-} i CO_3^{2-} może prowadzić do powstawania faz z ich udziałem, o składach: $\text{C}_3\text{A} \cdot 1/6\text{CaSO}_4 \cdot 1/6\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 4/6\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{C}_3\text{A} \cdot 1/6\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2/6\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (24). Ogólny skład tych roztworów stałych podają Pöllmann i in. (24):



Jak wynika jasno z podanego przez Pöllmanna i in. (24) zakresu roztworów stałych nie powstają one w układzie: $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{aq} - \text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{aq}$. Natomiast w układzie $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{aq} - \text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{aq}$ występują nieograniczone roztwory stałe ze związkami o składzie położonym centralnie w ich szeregu, którego skład podano wcześniej.

Motzet i Pöllmann (25) opisują warunki powstawania i właściwości faz AFm zawierających jony siarczynowe oraz ich roztwory stałe z C_3AH_{13} . Roztwory stałe rozciągają się aż do 0,7 mola $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Monosiarczyn $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ traci stopniowo wodę: jedną cząsteczkę w 40°C , w 85°C i w 110°C . Do 300°C zachodzi utrata wody przez główną warstwę, po czym rozpoczyna się utrata wody krystalizacyjnej i rozpad struktury, który zaczyna się już od 260°C . Ecker i Pöllmann (26) znaleźli także AFm żelazowy i podają ogólny skład roztworów stałych zawierających między innymi jony siarczynowe. Jest on następujący: $4\text{CaO} \cdot \text{X}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaY} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gdzie: $\text{X} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$; $\text{Y} = \text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, (\text{Cl}_2)^{2-}, (\text{Br}_2)^{2-}, (\text{I}_2)^{2-}, (\text{NO}_3)_2^{2-}, (\text{OH})_2^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Występuje również „ettringit” siarczynowy, jednak wymaga on specjalnych warunków i w zaczynie cementowym przy dodatku CaSO_3 ta faza nie powstaje (26). Kuzel (27) opisuje fazy AFm zawierające CaJ_2 i CaBr_2 .

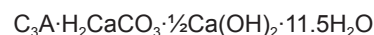
Jak wynika ze składów podanych przez Pöllmanna i in. (28) znane są także roztwory stałe glinianów warstwowych serii AFm z chromem i borem. Fazy tego rodzaju mają duże znaczenie w technologii immobilizacji metali ciężkich w odpadach.

Renaudin i in. (29) badali fazę AFm zawierającą jony azotanowe. Ma ona skład: $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Pöllmann (30–34), a także Stöber z Pöllmannem (35) wykazali, że mogą powstawać liczne uwodnione gliniany wapniowe, w których w obszarach międzywarstwowych występują organiczne kationy. Mogą one tworzyć roztwory stałe (A) lub związki o określonym składzie (B). Przykłady podano w tabelicy 2.

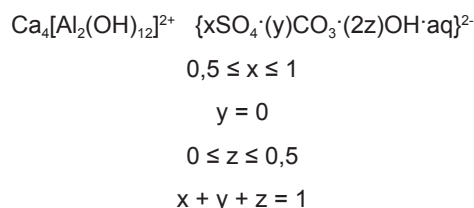
Stöber i Pöllmann (35) opisują również fazę AFm zawierającą jony benzenosulfonowe o składzie $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Meyer i in. (36) podają reakcje glinianów wapniowych z kwasem cytrynowym, które badał także Pöllmann (32). Pöllmann (34) omawia również tego rodzaju związki uwodnionych glinianów wapniowych zawie-

However, if in solution the OH^- and CO_3^{2-} ions appear the following phase can be produced:



Simultaneous presence in solution the anions OH^- , SO_4^{2-} and CO_3^{2-} may produce the phases of the compositions:

$\text{C}_3\text{A} \cdot 1/6\text{CaSO}_4 \cdot 1/6\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 4/6\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ or $\text{C}_3\text{A} \cdot 1/6\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2/6\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (24). The general composition of these solid solutions report Pöllmann et al. (24):



As it is evident from the range of solid solutions given by Pöllmann et al. (24) they do not appear in the system $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{aq} - \text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{aq}$. However, in the system $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{aq} - \text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{aq}$ the no limited solid solutions are formed with the compound of the composition central located in their series, which composition is given earlier.

Motzet and Pöllmann (25) describe the condition of formation and properties of AFm phases containing sulphite ions and their solid solutions with C_3AH_{13} . The solid solutions are extended till 0.7 mole of $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Monosulphate $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ loses gradually water, one molecule at 40°C , 85°C and at 110°C . Till 300°C the lose of water from principal layer takes place and than after the lose of crystallizing water and disintegration of the structure starts, which begins already at 260°C . Ecker and Pöllmann (26) found also the iron AFm and give the general composition of solid solutions containing among others sulphate ions. It is the following: $4\text{CaO} \cdot \text{X}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaY} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where: $\text{X} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$, $\text{Y} = \text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, (\text{Cl}_2)^{2-}, (\text{Br}_2)^{2-}, (\text{I}_2)^{2-}, (\text{NO}_3)_2^{2-}, (\text{OH})_2^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. The sulphite “ettringite” also exists, but it requires special conditions and in cement paste with addition of CaSO_3 this phase it is not formed (26). Kuzel (27) describes the phases AFm containing CaJ_2 and CaBr_2 .

As it is evident from compositions given by Pöllmann et al. (28) the solid solutions of layer aluminate of AFm series with chromium and boron are also known. These phase have great importance in the technology of heavy metals immobilisation in the waste.

AFm containing nitrate ions was investigated by Renaudin et al. (29). Its composition is $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Pöllmann (30 – 34), and also Stöber and Pöllmann (35) have shown that many hydrated calcium aluminates in which the interlayers contain organic cations can be formed. They may form the solid solutions (A) or compounds of definite compositions (B). Some examples are given in Table 2.

Stöber and Pöllmann describe also the phase AFm containing the benzenesulphonate ions with the composition $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Meyer et al. (36) give the reactions of calcium aluminate with citric acid, which were also investigated by Pöllmann (32).

rających kationy organiczne, a należących do grupy AFt.

Tablica 2 / Table 2

UWODNIONE GLINIANY WAPNIOWE Z ORGANICZNYMI KATIONAMI (33)

Drugą fazą, która z reguły występuje w zaczynie z cementu portlandzkiego jest $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, oznaczany skrótowo AFm. Monosiarczan

HYDRATED CALCIUM ALUMINATES WITH ORGANIC CATIONS (33)

$A[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+} [(R)_2 \cdot nH_2O]^{2-}$	$R=H-(CH_2)_n-COO^-$	$R=(C_6H_5)-(CH_2)_n-COO^-$
$B[Ca_4Al_2(OH)_{12}]^{2+} [2x(OH)_2(2-2x)(R)_2 \cdot nH_2O]^{2-} \quad 0 < x < 1$	$R=CH_3-(CH_2)_n-SO_3^-$	$R=(C_6H_5)-(CH_2)_n-SO_3^-$

krystalizuje w formie płytek heksagonalnych. Można go otrzymać dodając do metatrwałego roztworu glinianu wapniowego nasycony roztwór wodorotlenku wapniowego, zawierający gips w takim stężeniu, aby stosunek molowy $CaSO_4/Al_2O_3$ w wyjściowej mieszance wynosił 1. Gdy jest on większy, powstaje także ettringit, gdy mniejszy, tworzy się roztwór stały z C_4AH_{13} . W celu uniknięcia strącania żelu $Al(OH)_3$ stosunek CaO/Al_2O_3 musi przekraczać 3.

Pöllmann (34) has presented also the hydrated calcium aluminates containing organic cations and belonging to the group AFt.

The second phase, which commonly is found in cement paste is $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$, shortly AFm. Monosulphate is crystallizing in form of hexagonal plate. It may be obtained by adding to the metastable solution of calcium aluminate the saturated solution of calcium hydroxide, containing gypsum at such concentration that the molar ratio $CaSO_4/Al_2O_3$ in the initial solution was 1. In this ratio is greater the ettringite is also formed, if lower the solid solution with C_4AH_{13} is also appearing. To avoid the gel $Al(OH)_3$ precipitation the ratio CaO/Al_2O_3 must be higher than 3.

Uważa się, że przy pełnym nasyceniu wodą faza monosiarczanu zawiera ok. $16H_2O$ ($d = 959$ pm), a przy wilgotności mniejszej od 90% przechodzi w dwunastohydrat o $d = 899$ pm (34). Monosiarczan powstaje także w wyniku reakcji ettringitu z glinianami heksagonalnymi.

Na rysunku 9 znacznie rozszerzono skalę stężeń $CaSO_4$. Stężenie $CaSO_4$ w roztworach wzdłuż H_2R_2 jest metatrwałym przedłużeniem krzywej E_2H_2 z rysunku 7. Monosiarczan współwystępuje metatrwałe z ettringitem i roztworem wzdłuż R_2M . Wzdłuż $R_2S_2T_2$ roztwór stały $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O - C_3A \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ występuje obok $Al(OH)_3$ i fazy ciekłej.

Tablica 3 / Table 3

PUNKTY NIEZMIENNE W UKŁADZIE CZTEROSKŁADNIKOWYM W TEMP. 20°C (20)

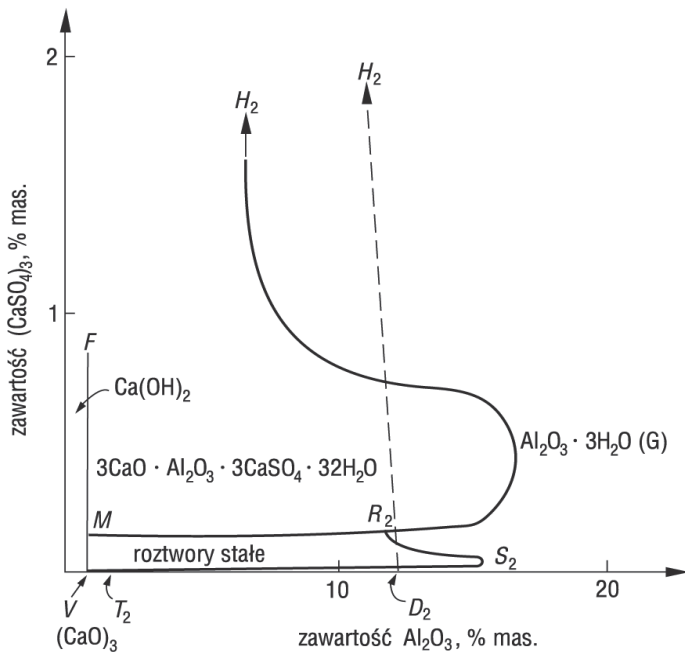
IN VARIANT POINTS IN THE FOURCOMPONENTS SYSTEM AT 20°C (20)

Punkt Point	Stężenie, Concentration, mg/l			Faza Phase	Stężenie, Concentration, mg/kg ^a		
	Al_2O_3	CaO	$CaSO_4$		Al_2O_3	CaO	$CaSO_4$
b	—	—	2070	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$			
c	-	1105	1683	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$			
				$Ca(OH)_2$			
w	-	1159	-	$Ca(OH)_2$			
t	3,25	1172	-	$Ca(OH)_2$			
				$C_3A \cdot 6H_2O$			
S_2	25	315	-	hydrargilit hydrargillite			
				$C_3A \cdot 6H_2O$			
a_2	0,9	-	-	hydrargilit hydrargillite			
j_2	0,8	-	2064	hydrargilit hydrargillite			
				$CaSO_4 \cdot 2H_2O$			
f	2,75	1154	1660	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ^b	6,12	1076	1680
				$Ca(OH)_2$ ^b			
G	2,62	1196	14,6	$Ca(OH)_2$ ^b	1,02	1063	24,6
				$C_3A \cdot 6H_2O$ ^b			
H_2	16,17	159,1	35,75	$C_3A \cdot 6H_2O$ ^b	9,2	174,6	51
				hydrargilit ^b hydrargillite ^b			
E_2	9,23	17,7	2016	hydrargilit ^b hydrargillite ^b	2,55	37,75	2040
				$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ^b			

^a W temperaturze 25°C — dane Jonesa (2); ^b Obok $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$.

^a At 25°C – according to Jones (2); ^b Apart of $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$.

Metatrwałe pole roztworów stałych $C_3A \cdot CaX \cdot 12H_2O$ pokazano także na układzie czteroskładnikowym, opracowanym przez D'Ansa i Eicka [rysunek 10] (20). Pomimo, że ci autorzy zastosowali inny żel AH_3 niż Jones, krzywe rozpuszczalności i punkty niezmienne w obu układach nie różnią się znacznie [tablica 3]. Różnią się one tylko składem roztworów stałych $C_3A \cdot CaX \cdot 12H_2O$ i polem ich pierwotnej krystalizacji. Według D'Ansa i Eicka (20) ich skład rozciąga się od C_4AH_x do $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$. Nie stwierdzili natomiast występowania C_2AH_8 i CAH_{10} . Różnica w kształcie pola pierwotnej krystalizacji polega na tym, że stężenie Al_2O_3 zmniejsza się w sposób ciągły w miarę oddalania się od płaszczyzny $CaO-Al_2O_3-H_2O$. Na rysunku 9. krzywa vm jest składem roztworu w równowadze z C_4AH_x . Punkt m jest punktem niezmiennym tej fazy z żelem AH_3 , a v z $Ca(OH)_2$. Skład punktu m nie zgadza się z wynikami dla temperatury 21°C,



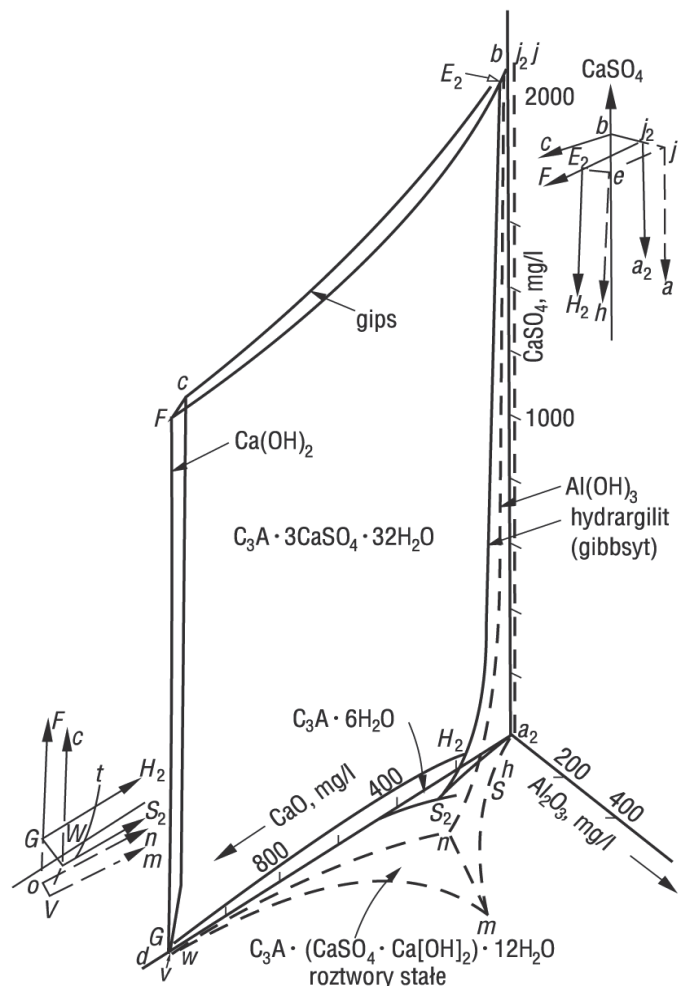
Rys. 9. Wycinek pola metatrwałej krystalizacji w układzie CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O w temperaturze 25°C, obejmujący roztwory stałe (1). Al₂O₃·3H₂O (G) jest substancją pośrednią między bajerytem a gibbsytem; F, H₂ itd. oznaczają punkty niezienne [rysunek 10, tablica 3]

Fig. 9. The section of fields of metastable crystallization in the system CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O at 25°C embracing solid solutions (1). Al₂O₃·3H₂O is an intermediary substance between bayerite and gibbsite, F, H₂ etc. are the invariant points (Fig. 10, Table 3)

uzyskanymi przez Jonesa (2) i zagadnienie roztworów stałych wymaga dalszych badań.

Nowe światło na tę równowagę rzucają badania Glassera (37). Opierając się na tych badaniach, Brown (38) przedyskutował hydratację C₃A, korzystając z badań D'Ansa i Eicka.

Jest mało danych na temat powstawania uwodnionych glinianów wapniowych zawierających jony krzemianowe. Z tego względu interesujące będzie przypomnieć, że badając produkty hydratacji w mieszaninie C₃A + C₃S + gips, Regourd (39) stwierdziła powstawanie uwodnionych trój- i monokrzemianoglinianów: C₃A₃CSH₃₁ i C₃ACSH₁₂. Zwykle ilość krzemianoglinianów jest większa w przypadku regularnego C₃A. Szybkość i kolejność ich powstawania zależy od składu mieszaniny. Najszybciej powstają one w mieszaninach nie zawierających gipsu. W mieszaninie zawierającej 5% gipsu po 8 miesiącach występował tylko C₃AC S H₁₂. Przy większej zawartości gipsu (na przykład 16,5%) krzemianogliniany się nie tworzą. Ponadto obie te formy są nietrwałe przy większym stężeniu jonów siarczanowych w fazie ciekłej, odpowiadającej na przykład wodzie morskiej (40). Tworzy się wówczas ettringit. Obie fazy krzemianoglinianowe są z reguły słabo wykrystalizowane (40). Powstawanie tych faz wynika ze znacznej dyfuzji jonów krzemianowych, od ziarn C₃S w kierunku C₃A. Strumień jonów glinu w kierunku przeciwnym jest bardziej ograniczony, niemniej jednak C-S-H może zawierać od 2 do 3% Al₂O₃. Regourd i in. (40) podają, że pierwszy tworzy się ettringit, następnie zaczyna w tej fazie rosnać stężenie SiO₂, w końcu



Rys. 10. Trwałe (linie ciągłe) i nietrwałe (linie przerywane) równowagi krystalizacji w układzie CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O w temperaturze 20°C (20)

Fig. 10. Stable (continuous lines) and unstable (discontinuous lines) crystallization equilibria in the system CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O at temperature 20°C (20)

It is assumed that by full water saturation the monosulphate contains about 16H₂O (d = 959 pm) and by the moisture higher than 90% it transforms to twelve-hydrate with d = 899 pm (34). Monosulphate is also formed as a result of reaction of ettringite with hexagonal aluminates.

On the Fig. 9 the scale of CaSO₄ concentration was enlarged. The concentration of CaSO₄ in the solution along H₂R₂ is the metastable elongation of the curve E₂H₂ from the Fig. 7. Monosulphate coexists metastable with ettringite in solution along R₂M. Along R₂S₂T₂ the solid solution C₃A·CaSO₄·12H₂O – C₃A·Ca(OH)₂·12H₂O coexists with Al(OH)₃ and liquid phase.

The metastable field of solid solution C₃A·CaX·12H₂O is also shown in the four components system elaborated by D'Ans and Eick (Fig. 9) (20). In spite of the use by these authors of another gel AH₃ that Jones, the solubility curve and invariable points in both systems show small differences (Table 3). They differ only in C₃A·CaX·12H₂O solid solutions composition and their field of primary crystallization. According to D'Ans and Eick (20) their composition is in the range from C₃AH_x to C₃A·CaSO₄·nH₂O. However the authors do not found C₂AH₈ and CAH₁₀. The difference in the shape

wokół ziarn C_3A tworzy się $C_3A_3CSH_{31}$, a następnie, w związku ze spadkiem strumienia jonów krzemianowych w wyniku wzrostu grubości warstwy C-S-H wokół ziarn C_3S , faza ta przechodzi w monokrzemianoglinian. Natomiast na granicy jądra bezwodnego C_3A zaczyna powstawać $C_3AC\bar{S}H_{12}$ (40).

Literatura / References

1. F.M. Lea, „The Chemistry of Cement and Concrete”, Chemical Publ. Comp., New York 1971.
2. F.E. Jones, 4th ICCI Washington, t. I, s. 205, Washington 1960.
3. B. Cottin, P. Reif, Rei., Mat. Constr., (661), 293 (1970).
4. S.J. Ahmed, H.F.W. Taylor, Nature 215, str. 622 (1967).
5. S.J. Ahmed, L.S. Dent Glasser, H.F.W. Taylor, 5th ICCI, Tokyo, vol. 2, p.118.
6. T.I. Scheller, H.J. Kuzel, 6th ICCI, vol. 2, Part 1. str.138 (1976).
7. L.S. Dent Glasser, F.G. Buttler, H.F.W. Taylor, J. Am. Cerom. Soc., 42, 121 (1959).
8. H.F.W. Taylor, „The Chemistry of Cements”, Academic Press, New York 1964.
9. A. Percival, F.G. Buttler, H.F.W. Taylor, 4th ICCI Washington, t. I, s. 277, Washington 1960.
10. H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, London, 1990.
11. W. Kurdowski, Badania niepublikowane.
12. H. Pöllmann, Neues. Jb. Miner. Abh., v. 182/2, str. 173-181 (2006).
13. H. Pöllmann, loc. cit. str. 426-445.
14. H. Pöllmann, LS F Mineralogie, str. 363-369 (1999).
15. H. Pöllmann, H.J. Auer St. Kuzel, R. Wenda, Cem Concr. Res. 23, 422 (1993).
16. H.E. Schwiete, U. Ludwig, J. Albeck, Zem. - Gips 22, 225 (1969).
17. J.I. Göske, H. Pöllmann, Environment & Progress, str. 145-151, 2 (2004).
18. H.J. Kuzel, H. Pöllmann, Cem. Concr. Res. 21, 885-895 (1991).
19. S. Auer, H. Pöllmann und H. Kuzel, Eur. J. Min. Bh. s. 7 (1990).
20. J. D'Ans, H. Eick, Zement-Kalk-Gips, 9, 197, 302 (1953).
21. W. Dosh and H. Keller, 6th ICCI, vol. 3, p. 141 (1976).
22. W. Dosh, zur H. Strassen, Zem. Kalk-Gips, 20, p. 392 (1967).
23. H. Kuzel, Nues Jahrb. Mineral. Monatsh, 193 (1966).
24. H. Pöllmann, H.J. Kuzel, R. Wenda, Cem. Concr. Res. 20, p. 94 (1990).
25. H. Motzet and H. Pollmann, Cem. Concr.Res. 29, p. 1005 (1999).
26. M. Ecker and H. Pollmann, 10th ICCI, vol. 2, p. 2ii032 (1997).
27. H.J. Kuzel, 5th ICCI Tokyo, t. II, s. 92, Tokyo 1968.
28. H. Pöllmann, M. Michaux, E.B. Nelson, Proc. 12th Conf. On Cem. Micr., p. 303, Vancouver, Canada 1990.
29. Renaudin et al. Cem. Concr. Res. 30, p. 307 (2000).
30. H. Pöllmann, 9th ICCI, vol. VI, p. 198, New Delhi 1992.
31. H. Pöllmann, S. Stöber and E. Stern, Cem. Concr. Res., 36, p. 2039 (2006).
32. H. Pöllmann, 11th Conf. On Cem. Micr., p. 324, New Orleans, Louisiana 1989.
33. H. Pöllmann and S. Stöber St 10th ICCI, vol. 3, s. 3iii032, Goeteborg 1997.
34. H. Pöllmann, Z. Krist. 186, p. 236 (1989).
35. S. Stöber and H. Pöllmann, Cem. Concr. Res. 29, p. 1841 (1999).
36. H. W. Meyer, H. Pöllmann and H. J. Kuzel, Europ. J. Min. Beihefte 193 (1992).
37. F.P. Glasser, M.B. Marinko, Proc. Brit. Cerom. Soc., 35, 221 (1984).
38. P.W. Brown, 8th ICCI Rio de Janeiro, t. III, s. 234, Rio de Janeiro 1986.
39. M. Regourd, Il Cemento, 75, 323 (1978).
40. B. Mortureux, H. Hornain, M. Regourd, 7th ICCI Paris, t. IV, s. 570, Paris 1980.

of primary field of crystallization is due to continuous decrease of Al_2O_3 concentration as the distance from the plane $CaO-Al_2O_3-H_2O$ increases. The curve vm on the Fig. 9 is the composition of the solution in the equilibrium with C_4AH_x . m is the invariant point of this phase with AH_3 gel and v with $Ca(OH)_2$. The composition of point m at 21°C is different from the data of Jones (2) and the composition of solid solutions needs further studies.

New light on the equilibrium throw the studies of Glasser (37). On the basis of these studies Brown (38) has discussed C_3A hydration, using the results of D'Ans and Eick (20).

There is few results concerning the formation of calcium aluminate hydrates containing silicate ions. It will be interesting to remind the results obtained by Regourd (39) for the hydration of the mixture $C_3A + C_3S +$ gypsum. She found the formation of tri and monosilicoaluminate: $C_3A_3CSH_{31}$ and C_3ACSH_{12} . Usually the content of silicoaluminates is higher in case of cubic C_3A . The rate and sequence of their formation depends of the mixture composition. The highest rate is in the mixtures without gypsum. In the mixture containing 5% gypsum after 8 months only $C_3AC\bar{S}H_{12}$ was found. In case of higher gypsum content (for example 16.5%) silicoaluminates do not form. Additionally both forms are unstable under higher concentration of sulphate ions in solution corresponding for example to sea water (39). In this condition ettringite is formed. Both types of silicoaluminates phases are usually poorly crystallized (39). The formation of these phases is caused by high diffusion of silicate ions from C_3S particles towards C_3A . The transport of aluminate ions in opposite direction is limited, however, C-S-H may contain 2 to 3% of Al_2O_3 . Regourd (39) states that first ettringite is formed and after that the concentration of SiO_2 in this phase is increasing and finally the $C_3A_3CSH_{31}$ is formed. Then due to the increase of C-S-H layer around C_3S which causes the decrease of silicate ions concentration this phase is transformed to monosilicoaluminate. However, on the border of anhydrite core of C_3A the monosulphate starts to grown (40).