

Cement glinowy – wybrane ważne zagadnienia

High alumina cement – some important aspects

1. Wprowadzenie

Cement glinowy* był przedmiotem licznych badań naukowych i prac inżynierskich oraz przedsięwzięć rozwojowych w ostatnich latach wpłynął na to szczególnie Raport Angielskiego Towarzystwa Betonowego, opublikowany w 1997 roku, gdy nastąpiła poprawa ocena tego materiału (1). Podstawową konsekwencją tego Raportu było wycofanie poprzedniego zakazu stosowania cementu glinowego przez wprowadzenie odpowiedniej poprawki w angielskich Przepisach Budowlanych w 1999 roku (2).

Te zmiany umożliwiły stosowanie cementu glinowego w pracach budowlanych, w których zmiany materiału spowodowane przemianą glinianów nie wpływają niekorzystnie na jego przydatność w budownictwie. Powinien on spełniać wymagania tych Przepisów przy założeniu, że jego resztkowe właściwości wraz z charakterystyką strukturalną można oszacować w zakresie obejmującym czas jego eksploatacyjnego wykorzystania.

Należy także wykazać, że te resztkowe właściwości będą adekwatne dla budowy w celu wykorzystania przez nią funkcji, którą przewidywano w projekcie, przez założony okres życia budowli (2). Ważna jest znajomość, w jakich konstrukcjach ten cement może być zastosowany, a w jakich nie powinno się go używać ze względów bezpieczeństwa (3-5).

2. Ogólne uwagi

Ten artykuł omawia niektóre z tych zagadnień, które wiążą się z cementem glinowym i mają nadal duże znaczenie:

Hydratacja fazy ferrytowej, która często jest pomijana.

Metatrwały produkt hydratacji hydrokalumit C_4AH_{13} , który czasem bierze udział w procesie przemiany metatrwałych uwodnionych glinianów wapniowych, powstałych początkowo podczas hydratacji w trwały, regularny hydrogranat C_3AH_6 .

* różne nazwy tego cementu w języku angielskim patrz tekst w tym języku

1. Introduction

High alumina cement (also called calcium aluminate cement or aluminous cement) has been the object of numerous scientific and engineering research and development activities in recent years. This has particularly been the case since the publication of the UK Concrete Society Report in 1997, when a reassessment of this material took place (1). A key consequence of its publication was to remove the previous blanket ban on HAC by suitably amending the UK Building Regulations in 1999 (2).

This change permitted employment of HACs in works, where the changes through conversion do not adversely affect their performance. They need to meet the requirements of the Regulations provided that their residual properties, including their structural properties, can be estimated at the time of their incorporation in the work. It should also be shown that these residual properties will be adequate for the building to perform the function for which it is intended for the effective life of the building (2). Importantly, there is a need to know where these cements can and cannot be used for safety reasons (3-5).

2. General comments

This paper highlights some of those areas where there is still much interest currently being shown with HACs:

Hydration of the ferrite phase, which is unfortunately often ignored.

The metastable hydration product hydrocalumite C_4AH_{13} that is sometimes found to be participating in the conversion process of the metastable calcium aluminate hydrates initially formed during hydration to the dense stable cubic hydrogarnet C_3AH_6 .

Grossite CA_2 can be found not only in the white refractory grades of HAC, but also sometimes in small amounts (up to ca. 2% mass) in the dark grey/black 40% Al_2O_3 variety of HAC.

Superplasticising properties with 'new generation' polycarboxylate-based admixtures for example.

Grosyt CA_2 może występować nie tylko w białym ogniotrwałym cemencie glinowym, lecz czasem także w małych ilościach (do około 2% masowych) w ciemno-szarej odmianie tego cementu zawierającego 40% Al_2O_3 .

Superplastyfikujące właściwości „nowej generacji” domieszek opartych na polikarboksylianach.

Nowe zastosowania cementowania otworów cementów wiertniczych jak na przykład środowiska, w których występuje głęboko woda, źródła geotermalne oraz spienione lekkie kompozyty cementowe w konsolidacji utworów skalnych.

3. Faza ferrytowa C_4AF (brownmillerit) i $C_4(A,F)H_{13}$

Faza ferrytowa, znana także jako brownmillerit ma strukturę ortorombową. Ciekawe, że analogicznie jak faza ferrytowa w cementach portlandzkich, o fazie tej w cemencie glinowym, także często się zapomina, szczególnie w okresie hydratacji. C_4AF , przeciwnie do tego co czasem jest opisywane w literaturze technicznej, jest główną fazą w ciemno-szarym cemencie glinowym zawierającym 40% Al_2O_3 , obok glinianu jednowapniowego CA (1-5). Zawartość C_4AF może osiągać od 15 do 30%, a czasem więcej, w cementach glinowych z różnych fabryk. Niestety także zawartość tej głównej fazy w ciemnoszarych cementach glinowych została pominięta w europejskiej normie EN 14647:2005, poświęconej tym cementom (6). W rzeczywistości w niezhydratyzowanym cemencie występuje dużo wytworów stałych w fazach glinianowych, w tym także faza ferrytowa. W związku z tym uwodnione gliny wapniowe zawierają żelazo w roztworze stałym są to więc: $C(A,F)H_{10}$, $C_2(A,F)H_8$, $C_3(A,F)H_6$ i $C_4(A,F)H_{13}$. Ten brak powszechnego uwzględnienia znaczenia hydratacji fazy ferrytowej wynika z faktu nie rozróżniania niezależnego hydratacji fazy ferrytowej, gdyż główne produkty hydratacji i przemian ferrytów nie są rozpoznawalne w badaniach za pomocą optycznej mikroskopii i rentgenografii w obecności uwodnionych glinianów wapniowych. Obecność faz ferrytowych ma ważną rolę w zwiększeniu odporności siarczanowej ciemno-szarych cementów glinowych (4).

Ferryty są fazą występującą w małej ilości w nie należących do białych cementach glinowych, zawierających 50% Al_2O_3 , które są stosowane do produkcji materiałów ogniotrwałych, a czasem jako dekoracyjne ozdoby ogrodowe (patrz niżej). Małe, pomijalne ilości ferrytów są czasem znajdowane w białych cementach glinowych o 70% do 80% zawartości Al_2O_3 , w których nie kolidują z białością tych cementów, a ta ostatnia jest pożądana ze względów estetycznych.

Zapomina się także zwykle o obecności hydrokalumitu jako produktu hydratacji cementów glinowych. Występuje on w małych ilościach (zwykle 2%mas. lub mniej) w bezpośredniej hydratacji. Natomiast w obecności domieszek, na przykład chlorku litu $LiCl$, hydrokalumit może występować w większych ilościach, z powodów które nie zostały w pełni wyjaśnione do dzisiaj.

New well cementing applications, such as in deepwater environments, geothermal situations and foamed lightweight cementing compositions in unconsolidated rock formations.

3. Ferrite phase C_4AF (brownmillerite) and $C_4(A,F)H_{13}$

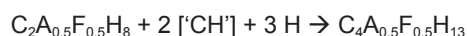
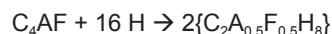
The ferrite phase, also known as brownmillerite, has a basic orthorhombic type of structure. Interestingly, like the ferrite phase in Portland-based cements, the ferrite phase in HAC has often been forgotten about, particularly during hydration. C_4AF , contrary to what has sometimes been reported in the technical literature is actually a major phase in the 40% Al_2O_3 dark grey/black HAC along with monocalciumaluminate CA (1-5). The C_4AF can be present in quantities of ca. 15-30% (or sometimes more) in the different HAC manufacturing plants. Unfortunately, the presence of ferrite as a major phase in the dark grey/black HAC has been overlooked in the European standard EN 14647:2005 for this material (6).

In reality, there is significant solid solution present in the aluminous phases of the unhydrated cement, including the ferrite phase here. As a result the calcium aluminate hydrates contain some ferrite in solid solution, viz. $C(A,F)H_{10}$, $C_2(A,F)H_8$, $C_3(A,F)H_6$ and $C_4(A,F)H_{13}$. This lack of universal recognition of the importance of ferrite phase hydration arises simply because the main hydration and conversion products of ferrite are not readily independently identifiable by optical and X-ray methods from the calcium aluminate hydrate phases. The presence of the ferrite phase is actually useful for increasing the sulphate resistance of the dark grey/black HAC (4).

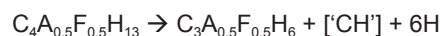
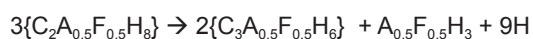
Ferrite is a minority phase in the off-white 50% Al_2O_3 HAC, which is used in refractories and sometimes in decorative garden furniture (see later). Small, negligible amounts of ferrite may sometimes be found in the 70% and 80% Al_2O_3 WHACs, where they do not interfere with the whiteness of these cements where they are desired for aesthetic reasons.

The presence of hydrocalumite as a hydration product of HAC is also commonly forgotten about. It is only present in small quantities (ca. 2% mass or less) in straightforward hydration. However, in the presence of admixtures such as lithium chloride $LiCl_2$, for example, hydrocalumite can be present in greater amounts, for reasons that have not been fully explored to date.

The hydration of the ferrite phase in dark grey/black HAC can be represented for simplicity as follows:

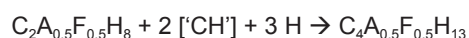
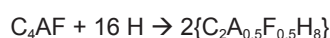


and the conversion reaction as:



Alumina gel and iron (III) hydroxide in solid solution slowly change into monoclinic crystalline gibbsite $(A,F)H_3$. The structure of gibbsite

Hydratację fazy ferrytowej w przypadku ciemno-szarych cementów glinowych można przedstawić w uproszczeniu następująco:



a reakcję przemiany:



Żele wodorotlenków glinu i żelaza w roztworze stałym ulegają powolnej przemianie w jednoskośny krystaliczny gibbsyt $(A,F)H_3$. Struktura gibbsytu jest złożona z warstwy kationów Al^{3+} leżącej pomiędzy dwoma warstwami gęsto upakowanych anionów OH^- oraz z kationami Fe^{3+} i innymi kationami w małych ilościach, które mogą podstawiać kationy Al^{3+} w strukturze. Woda powstająca w procesie przemiany zmniejsza wytrzymałość na ściskanie i zginanie zaczynu ze zhydratyzowanego cementu glinowego.

4. Odmiany białego cementu glinowego

4.1. Informacje ogólne

Są trzy główne odmiany cementu glinowego: 50% Al_2O_3 (nie należą do białego), 70% Al_2O_3 (biały) i 80% (biały). Biały cement glinowy był pierwotnie stosowany do produkcji betonów ogniotrwałych gdyż jest on odporny na wysokie temperatury, jednak ostatnio stosuje się go coraz szerzej do wytwarzania dekoracyjnych figur z betonu, a mianowicie ryb, żab, jeży, krasnoludków i tym podobnych. W trakcie ich wytwarzania hydratacja przebiega w znacznie niższych temperaturach (temperatura otoczenia lub nieznacznie wyższa). Cement glinowy zawierający 50% Al_2O_3 nie zaliczany do białych, zawiera mało fazy ferrytowej C_4AF , która jest korzystna z uwagi na odporność siarczanową oraz CA . Ta faza nabiera w trakcie hydratacji pewnej odporności na siarczany ze względu na brak wodorotlenku wapnia w produktach reakcji. Także cementy zawierające 70% Al_2O_3 i 80% Al_2O_3 są także same z siebie odporne na siarczany, gdyż nie zawierają CH po hydratacji. Przyczyna dużej odporności na siarczany, a także wodę morską i chlorki nie jest jasna. George podaje, że jest to prawdopodobnie spowodowane bardzo małą przepuszczalnością zaczynów z cementów glinowych.

Niestety brak jest europejskich (CEN) lub międzynarodowych (ISO) norm dotyczących białych cementów glinowych. Na przykład biały cement glinowy wytwarzany w Anglii (70% Al_2O_3) jest produkowany zgodnie z normą francuską NF P15-315 (spoiwa hydrauliczne – topiony cement glinowy) i NF P15-316 (spoiwa hydrauliczne – stosowanie cementu glinowego w konstrukcjach betonowych) gdyż nie ma norma angielskich na ten produkt. Jeszcze niedawno nie było zamiarów opracowania norm europejskich (CEN) ani międzynarodowych (ISO) dotyczących białych cementów glinowych. Norma EN 14647 dotyczy ciemno-szarych cementów glinowych; zastąpiła inne normy w Europie na ten cement. Dalsze pożyteczne informacje na temat białego i ciemno-szarego cementu

involves a layer of Al^{3+} cations between two sheets of close-packed OH^- anions, with some Fe^{3+} cations plus small quantities of other ions that can substitute for Al^{3+} cations in the structure. Water is produced in the conversion reactions, which in relative terms lowers the compressive and tensile strengths of the hydrated HAC structures.

4. White HAC Varieties

4.1. General information

HAC concrete is highly resistance in several aggressive environments not only sulphate but also chloride, seawater and acid water up to pH equal 4. The reasons of this high corrosion resistance are not clear; George states that it is probably caused by very low permeability of HAC paste. There are three main varieties available globally of white HACs (commonly known as WHACs), namely 50% Al_2O_3 (off-white), 70% Al_2O_3 (white) and 80% (white). These WHACs were originally developed as refractories, because of their heat resistant properties, but are now increasingly being utilised for decorative garden furniture like concrete fish, frogs, hedgehogs, gnomes etc. where the hydration reactions are entirely carried out at much lower temperatures (ambient temperature or just above). The off-white HAC 50% Al_2O_3 actually has a small ferrite phase C_4AF that imparts some sulphate resistance, with the CA phase providing more sulphate resistance during hydration, because of the lack of calcium hydroxide CH present. The WHACs 70% Al_2O_3 and 80% Al_2O_3 are also sulphate resisting *per se*, again because of the lack of CH when hydration arises and high content of $Al(OH)_3$ gel.

There are unfortunately no European (CEN) or international (ISO) standards available for WHACs. For example, white HAC made in the UK (70% Al_2O_3) is produced according to the French standards NF P15-315 (*Hydraulic binders – melted aluminous cement*) and NF P15-316 (*Hydraulic binders – use of melted aluminous cements in concrete structures*), since there are no British standards for this product. There has not so far been any real desire to produce either European (CEN) or international (ISO) standards for WHACs. The dark grey/black HAC (CAC) standard is available as the European Standard EN 14647, which has replaced other standards in Europe for the dark grey/black HAC. Further useful information on white and dark grey/black HACs is available (6-8). It is also advantageous that delayed ettringite formation (DEF) cannot readily take place under normal hydration conditions (9) with HACs.

4.2. Calcium dialuminate CA_2 (grossite)

CA_2 is an important pseudohexagonal phase in the WHACs. During production by sintering in Russia, the phase contents (% by mass of cement) of CA_2 in the cements have been found to rise from 30% at 1350°C to 60% at 1450°C, whilst the 'free' Al_2O_3 content has correspondingly declined from 20% to 5% (10).

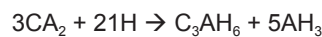
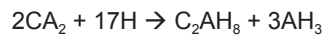
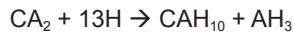
CA_2 is relatively slow to hydrate and forms the normal calcium aluminate hydrates that are also produced by CA (monocalcium aluminate):

glinowego, można znaleźć w publikacjach autora (7, 8). Jest także zaletą, że opóźnione powstawanie ettringitu nie dotyczy cementów glinowych (9).

4.2. Dwuglinian wapnia CA₂ (grossyt)

CA₂ jest ważną fazą pseudoheksagonalną w białych cementach glinowych. Podczas produkcji w Rosji, z zastosowaniem technologii spiekania, stwierdzono, że zawartość fazy CA₂ wzrasta z 30% mas. w 1350°C do 60% w 1450°C, podczas gdy ilość „wolnego” Al₂O₃ zmniejsza się odpowiednio z 20% do 5% (10).

CA₂ ulega hydratacji stosunkowo powoli, przy czym powstają te same uwodnione hydraty jak podczas reakcji z wodą:

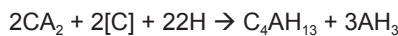


Należy podać jeszcze następujące uwagi:

Wodorotlenek glinu występuje początkowo jako żel, a następnie stopniowo przechodzi w krystaliczny gibbsyt z dobrze zdefiniowaną strukturą jednoskośną,

Hydratacja CA₂ ulega przyspieszeniu w obecności CA, który wywiera działanie katalityczne,

CA₂ występuje także w małych ilościach (około 1-2% mas.) w ciemno szarym cemencie glinowym (40% Al₂O₃; w przypadku hydratacji z domieszkami znajdowano często C₄AH₁₃:



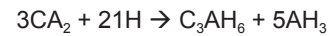
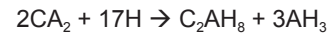
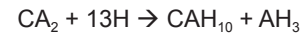
[C] odnosi się do przestrzeni zawierających dużo wapna w zaczynie z cementu glinowego, które powstają przejściowo w trakcie hydratacji i nie wiążą się z krystalicznym CH.

CAH₁₀, C₂AH₈ i C₄AH₁₃ (metatrwałe uwodnione gliniany wapniowe) ulegają w miarę upływu czasu przemianie w trwałe, regularny C₃AH₆ (granat) o większej gęstości:



4.3. Sześcioglinian wapnia CA₆ (hibonit)

CA₆ ma strukturę heksagonalną i często występuje razem z α-Al₂O₃ w białym cemencie glinowym, którego zaczyn jest odporny na wysokie temperatury. Przez długi okres uważano, że CA₆ nie ma właściwości hydraulicznych nawet w wysokich temperaturach. Występuje ona tylko jako faza uboczna, szczególnie w białych cementach glinowych, zawierających 70% i 80% Al₂O₃. Nie stwierdzono dotychczas aby CA₆ miało właściwości hydrauliczne w normalnej temperaturze, ulega hydratacji w wykrywalnych ilościach tylko w warunkach hydrotermalnych, w temperaturze znacznie przekraczającej 100°C.



Please note that:

- Hydrated alumina is initially formed as alumina gel, which gradually converts to crystalline gibbsite with the better-defined monoclinic structure AH₃.
- CA₂ hydration can be enhanced by the presence of CA that has a catalytic effect.
- CA₂ is also present in small amounts (ca. 1-2% mass) in dark grey/black HAC (40% Al₂O₃); during hydration with admixtures C₄AH₁₃ is also often found:



- [C] refers to the high-lime containing areas in the aluminous cementitious paste that form transiently during hydration and do not actually involve crystalline CH as such.
- CAH₁₀, C₂AH₈ and C₄AH₁₃ (the metastable calcium aluminate hydrates) convert with time to the denser stable cubic C₃AH₆ (hydrogarnet) structure:



4.3. Calcium hexaaluminate CA₆ (hibonite)

CA₆ is a hexagonal phase often occurring with α-Al₂O₃ in the high temperature WHACs. For a long time CA₆ was not considered to be hydraulic, before it was found to be very slow in its hydration behaviour, even at high temperatures. It is present only as a minor phase, particularly with the 70% Al₂O₃ and 80% Al₂O₃ WHACs. CA₆ has not to date been found to be hydraulic at ordinary temperatures, and normally only hydrates to any appreciable extent under hydrothermal conditions far above 100°C.

4.4. Russian HACs

Russian HACs have been developed somewhat differently from HACs manufactured elsewhere.

In the Russian series of HACs as well as the ordinary dark grey/black HAC (40% Al₂O₃), there are also two main refractory grades of WHACs (60% Al₂O₃ and 70% Al₂O₃), and also high purity WHACs with similar compositional versions to the refractory grades, but with very low impurity levels like silica, iron oxides and calcium sulphate (10). The principal HAC standard in Russia has been based upon GOST 969. Russian HACs are produced by sintering and not by fusion. The Russian classification systems for the different HACs are given in Table 1 below. HAC monoaluminate, HAC dialuminate and high purity HAC are all WHACs (10).

The HAC monoaluminate with 60-65% Al₂O₃ is close in composition to the 70% Al₂O₃ HAC used in most of Europe and North America, with CA being the main binder and CA₂ (grossite) a significant

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY ROSYJSKICH CEMENTÓW GLINOWYCH

CHEMICAL COMPOSITIONS OF RUSSIAN HACs

Rodzaj cementu HAC Type	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Składniki uboczne Minor Constituents
Zwykły / Ordinary HAC	9-12	1-5	40-42	39-42	5-7
Monoglinianowy / HAC monoaluminate	1-2	0.5-1	60-65	30-32	2-3
Dwuglinianowy / HAC dialuminate	1-2	0.2-0.5	72-78	26-27	0.5-0.6
O dużej czystości / High purity HAC	1	0.2	74-75	24-25	0.1

4.4. Rosyjskie cementy glinowe

Rozwój cementów glinowych w Rosji poszedł nieco inną drogą niż produkowane na świecie. W serii tych rosyjskich cementów glinowych obok ciemno-szrego (40% Al₂O₃) są także główne ogniotrwałe białe cementy glinowe (60% i 70% Al₂O₃), a także cement biały o bardzo dużej czystości o zbliżonym składzie do ogniotrwałych, lecz o bardzo małej zawartości zanieczyszczeń w rodzaju krzemionki, tlenków żelaza i siarczanu wapnia (10). Podstawową normą w Rosji obejmującą cementy glinowe jest GOST 969. Rosyjskie cementy glinowe są wytwarzane przez spiekanie, a nie przez topienie. Rosyjski układ klasyfikacyjny obejmujący różne cementy glinowe podano w tablicy 1. Cement glinowy oparty na monoglinianie, cement oparty na dwuglinianie i cement o dużej czystości należą do białych cementów glinowych (10).

Cement glinowy oparty na monoglinianie, zawierający 6–65% Al₂O₃ ma skład bliski cementowi z 70% Al₂O₃, stosowanemu w większości krajów europejskich i Ameryce Północnej. CA jest jego głównym spoiwem, a CA₂ (grossit) ważnym spoiwem. Także cement glinowy oparty na dwuglinianie zawierający 72-78% Al₂O₃ lokuje się w połowie składów cementów mających 70% i 80% Al₂O₃, które są pospolite w Europie i Ameryce. Zawierają one CA₂ jako główne spoiwo i CA₆ jako drugie. Oba te rodzaje cementów są stosowane nie tylko w betonach ogniotrwałych, lecz także jako odporne na siarczany (brak wodorotlenku wapnia) i w celach dekoracyjnych z dodatkiem kolorowych pigmentów.

4.5. Stosowanie białych cementów glinowych w przemyśle wydobywczym ropy i gazu

Specjalne cementowania odwiertów są prowadzone w tych przemysłach, gdy właściwości zaczynu cementowego polegające na stosunkowo wolnym wiązaniu, szybkim twardnieniu i dobrej odporności na wahania temperatur w dole otworu mają duże znaczenie. To specjalne zastosowanie oznacza, że zwiększony jest udział cementów glinowych w cementowaniu odwiertów w krytycznych warunkach. W warunkach hydrotermalnych, w bardzo wysokich temperaturach (powyżej 1000°C), w szczególności białe cementy glinowe są czasem stosowane w trudnych przypadkach cementowania odwiertów (jak na przykład w otworach geotermalnych lub w odzysku ciepła z odwiertu) ze względu na ich większą trwałość w tych warunkach (11).

binder. Also, the HAC dialuminate with 72-78% Al₂O₃ is midway in composition between the 70% and 80% Al₂O₃ HACs more commonly used in Europe and North America and has CA₂ as the main binder and CA₆ (hibonite) as a secondary binder. Both of these cement types have been used not only in refractories but also for sulphate-resistance (due to lack of calcium hydroxide CH) and for decorative purposes with appropriate coloured pigments.

4.5. Uses of white HACs in the oil and natural gas industries

Specialist well cementations are carried out for these industries, where the properties for cement slurries that give relatively slow setting, rapid-hardening and good resistance to fluctuating temperatures downhole are beneficial. This speciality usage has meant that greater employment of HAC in critical well cementations is now taking place. Under hydrothermal conditions at very high temperatures (above 1000°C), WHACs in particular are sometimes being utilised in difficult well cementing operations (like those for geothermal and thermal recovery wells) because of their greater durability under these circumstances (11).

At low temperatures (below ca. 5°C), especially under Arctic conditions, HACs continue to be employed in well cementing operations where Portland cement-based slurries would either seize up totally or react far too slowly for optimum requirements (11).

More information on systematic applications in the oil and gas industries will be given in Part 2.

4.6. Heat-resistant, dense refractory and thermally insulating concretes

Although these are on the whole more traditional uses of HACs (dark grey/black, off-white and white varieties) in high temperature concretes, there are extensive ranges of suitable aggregate types that facilitate ceramic bonding at high temperatures. In particular applications, such as heat-resistant, dense refractory and thermally insulating concretes, long term durability should be sustained in service (12, 13). A list exemplifying these applications is given in Table 2 below.

Work undertaken in Japan during the 1980s sought to extend the range of WHACs to 90% Al₂O₃ so as to improve mechanical performance still further. WHACs with 90% Al₂O₃ were tested but never

W niskich temperaturach (poniżej około 5°C), szczególnie w warunkach arktycznych, cementy glinowe są w dalszym ciągu stosowane w operacjach cementowania odwiertów, bowiem zaczynają z cementów portlandzkich albo blokują się całkowicie lub reagują zbyt wolno, co nie zapewnia spełnienia optymalnych wymagań (11).

widely employed (13, 14). In the meantime low-cement castables were developed for making further improvements in the mechanical properties of refractory concretes at very high temperatures.

Even with fine alumina aggregates, there would most likely have been difficulties in utilising a 90% Al₂O₃ composition, because of

Tablica 2 / Table 2

BETONY OGNIOTRWAŁE ORAZ STOSOWANE DO IZOLACJI CIEPLNEJ

HEAT-RESISTANT, DENSE REFRACTORY AND THERMALLY INSULATING CONCRETES

Rodzaj cementu HAC Type	% mas. Al ₂ O ₃ % mass Al ₂ O ₃	Kruszywo Aggregate	Graniczna temperatura (°C) Temperature Limit (°C)	Zastosowanie Use
Ciemno-szary bazalt, granit, porfir Dark grey/black	40	bazalt, granit, porfir basalt, granite, whinstone	700-800	HR
Ciemno-szary / Dark grey/black	40	pumeks, diatomit pumice, diatomite	900	TI
Ciemno-szary / Dark grey/black	40	wermikulit, perlit vermiculite, perlite	1000	TI
Ciemno-szary / Dark grey/black	40	naturalny korund emery	1000	HR
Ciemno-szary / Dark grey/black	40	Lytag™, Leca™	1000	TI
Ciemno-szary / Dark grey/black	40	klinkier cementu glinowego (40% Al ₂ O ₃) HAC (40% Al ₂ O ₃) clinker	1100	HR
Prawie biały / Off-white	50	oliwin olivine	1200	HR
Ciemno-szary / Dark grey/black	40	szamot 42-44% Al ₂ O ₃ , molochit chamotte 42-44% Al ₂ O ₃ , molochite	1300	DR
Prawie biały / Off-white	50	szamot ekspandowany expanded chamotte	1300	TI
Prawie biały / Off-white	50	szamot 42-44% Al ₂ O ₃ , molochit chamotte 42-44% Al ₂ O ₃ , molochite	1400	DR
Prawie biały / Off-white	50	sylianit sillimanite	1450	DR
Biały / White	70	szamot 42-44% Al ₂ O ₃ , molochit chamotte 42-44% Al ₂ O ₃ , molochite	1450	DR
Prawie biały / Off-white	50	topiony, prawie biały Al ₂ O ₃ fused off-white Al ₂ O ₃	1550	DR
Biały / White	70	silimanit sillimanite	1550	DR
Biały / White	70	topiony, prawie biały Al ₂ O ₃ fused off-white Al ₂ O ₃	1650	DR
Biały / White	70	porowaty Al ₂ O ₃ bubble Al ₂ O ₃	1700	TI
Biały / White	70	topiony, biały Al ₂ O ₃ fused white Al ₂ O ₃	1800	DR
Biały / White	70	tabliczkowy Al ₂ O ₃ tabular Al ₂ O ₃	1800	DR
Biały / White	80	topiony, prawie biały Al ₂ O ₃ fused off-white Al ₂ O ₃	1750	DR
Biały / White	80	porowaty Al ₂ O ₃ bubble Al ₂ O ₃	1800	TI
Biały / White	80	topiony, biały Al ₂ O ₃ fused white Al ₂ O ₃	1850	DR
Biały / White	80	tabliczkowy Al ₂ O ₃ tabular Al ₂ O ₃	1900	DR

DR – ogniotrwały beton, Dense Refractory Concrete

HR – beton odporny na ciepło, Heat Resistant Concrete

TI – beton do izolacji cieplnej, Thermally Insulating Concrete

Chamotte is commonly also known as fireclay.

Więcej informacji o stosowaniu cementów glinowych w przemyśle wydobywczym ropy i gazu zostanie podane w części 2.

4.6. Cementy do betonów odpornych na ciepło, ogniotrwałych oraz do izolacji cieplnej

Do tradycyjnych zastosowań wszystkich rodzajów cementów glinowych zalicza się betony odporne na wysokie temperatury, przy czym są także odporne dwa rodzaje kruszyw, które ułatwiają powstawanie w trakcie eksploatacji wiązania ceramicznego. W szczególnych zastosowaniach, takich jak odporność na ciepło, ogniotrwałość i izolacyjność ciepła, powinna im towarzyszyć długa trwałość w eksploatacji (12, 13). Wykaz przykładów takich zastosowań podano w tablicy 2.

Prace podjęte w Japonii w latach osiemdziesiątych zmierzały do dalszej poprawy właściwości mechanicznych białych cementów glinowych poprzez zwiększenie zawartości Al_2O_3 do 90%. Białe cementy glinowe zawierające 90% Al_2O_3 były badane, lecz nie były szerzej stosowane (13, 14). W międzyczasie rozwinęły się elementy betonowe z małą zawartością cementu, w celu dalszej poprawy mechanicznych właściwości w wysokich temperaturach.

Nawet w przypadku stosowania drobnego kruszywa glinowego są trudności w uzyskaniu składów zawierających 90% Al_2O_3 z powodu niedostatecznej ilości wapnia w tych potencjalnie odpornych na bardzo wysokie temperatury białych cementach glinowych. Problem powstaje w przypadku bardzo dużego stosunku CA_6 do CA_2 gdy zamierza się zwiększyć temperaturę stosowania do 2000°C lub wyższej. Wiąże się on ze słabą hydratacją CA_6 w mieszance cementowej. Nie jest wykluczone, że w przyszłości będzie możliwe znalezienie odpowiednich dodatków, które poprawią właściwości hydrauliczne hibonitu i pozwolą na produkcję dobrych handlowych białych cementów glinowych o zawartości 90% Al_2O_3 .

W tablicy 2 podano wykaz odpornych na wysokie temperatury ogniotrwałych betonów z cementów glinowych, w tym także stosowanych do izolacji cieplnej.

the lack of sufficient lime (CaO) content in this potentially very high temperature WHAC. Problems would most likely have arisen from the high ratio of hibonite CA_6 to grossite CA_2 , when seeking to extend the temperature range of usage to 2000°C or more. Such difficulties could well have been caused owing to the overall poor hydration behaviour of hibonite in the cementitious mix. Perhaps suitable additives might be found in the future that would be able to increase the hydraulicity of hibonite and allow a commercially useful 90% Al_2O_3 WHAC to be produced.

A list of heat-resistant, dense refractory and thermally insulating HAC concretes is given in Table 2.

5. Desirable compositional limits for different HAC types

With the various HAC types, it is useful to have suitable limits for the different chemical entities in addition to those prescribed in the European Standard EN 14647, so that good quality cements are manufactured appropriately. These limits are set out in Table 3 below.

Note that:

- The different HAC types are classified according to the approximate Al_2O_3 contents of the raw meals employed in their manufacture.
- The desirable limits are useful guidelines for producing good performance with these four types of HAC.
- SO_3 in the dark grey/black type (40% Al_2O_3) of HAC is normally found within the range 0.02-0.07% mass and is similarly low in the other HAC types, such as ca. 0.03% mass in the highest white aluminous type (80% Al_2O_3).
- Alkalis ($K_2O + Na_2O$) tend to be much lower than the desirable limits in practice, but are relatively greater in the white HACs due to the nature of the raw materials utilised in their manufacture. This is different from the normally encountered situation with ordinary Portland cements (OPCs) in compari-

Tablica 3 / Table 3

POŻĄDANE WARTOŚCI GRANICZNE SKŁADÓW CEMENTÓW GLINOWYCH, % MAS

DESIRABLE HAC LIMITS, % MAS

Tlenek / Oxide	40% Al_2O_3	50% Al_2O_3	70% Al_2O_3	80% Al_2O_3
	Ciemno-szary Dark grey/black	prawie biały off-white	biały white	biały white
Al_2O_3	37.0 min	49.0 min	69.0 min	79.0 min
CaO	41.0 max	40.0 max	30.0 max	20.0 max
$Fe_2O_3 + FeO$	18.5 max	3.5 max	0.3 max	0.25 max
SiO_2	6.0 max	7.0 max	0.3 max	0.4 max
TiO_2	4.0 max	4.0 max	0.1 max	0.1 max
MgO	1.5 max	1.0 max	0.3 max	0.2 max
$K_2O + Na_2O$	0.4 max	0.4 max	0.5 max	0.7 max
SO_3	0.3 max	0.3 max	0.3 max	0.2 max

5. Pożądane zakresy składów różnych rodzajów cementów glinowych

W przypadku różnych rodzajów cementów glinowych celowe jest wyznaczenie korzystnych zakresów zawartości różnych składników chemicznych, które stanowiłyby uzupełnienie wymagań normy europejskiej EN 14647, co stanowiłoby gwarancję produkcji cementów o dobrej jakości. Te zakresy podano w tablicy 3.

Należy dodatkowo podkreślić:

- Różne rodzaje cementów glinowych kwalifikuje się na podstawie przybliżonej zawartości Al_2O_3 w surowcach stosowanych do ich produkcji.
- Pożądane wartości graniczne są wartościowym przewodnikiem zapewniającym produkcję czterech wymienionych cementów glinowych o dobrych właściwościach.
- SO_3 w ciemno-szarych (40% Al_2O_3) cementach glinowych mieści się zwykle od 0,02-0,07% mas. i jest na podobnie niskim poziomie w innych rodzajach tych cementów, a w cemencie o najwyższej wartości (80% Al_2O_3) jest zwykle na poziomie około 0,03% mas.
- Alkalia ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$) wykazują w praktyce znacznie mniejszą zawartość niż pożądana zawartość, lecz jest ich więcej w białym cemencie glinowym co wiąże z rodzajem surowca stosowanego do ich wytwarzania. Jest to różnica w stosunku do normalnie spotykanej sytuacji w przypadku zwykłych cementów portlandzkich w porównaniu z białym cementem portlandzkim. Zwykłe cementy wykazują tendencję do większej zawartości alkaliów niż biały cement portlandzki. Powodem tego jest stosowanie białego boksytu do produkcji białego cementu glinowego, podczas gdy do wytwarzania białego cementu portlandzkiego używa się białego kaolinu.

6. Wnioski

Informacja dotycząca fazy ferrytowej jest szczególnie ważna w odniesieniu do ciemno-szarego cementu zawierającego 40% Al_2O_3 , w którym jest on ważnym składnikiem. Prawie biały cement zawierający 50% Al_2O_3 jest stosowany do wytwarzania materiałów ogniotrwałych, a obecnie w rosnącym stopniu w ciemniejszych odcieniach przy zastosowaniu pigmentów, co pozwala na uzyskiwanie szerokiej gamy odcieni. Białe cementy zawierające 60%, 70% i 80% Al_2O_3 zawierają pomijalne ilości C_4AF , które nie mają wpływu na białość cementu lub nie dodaje się już pigmentów stosując mieszanie lub mielenie w celu uzyskania cementów dekoracyjnych. Produkcja białego o 90% Al_2O_3 jest obecnie trudnym problemem ze względu na słabe właściwości hydrauliczne hibonitu powstającego w wysokich temperaturach wynoszących 1800-2000°C.

Odmiany białych cementów glinowych zdefiniowano w oparciu o ich właściwości. Fazę CA_2 potraktowano szczególnie ponieważ jej zawartość jest korzystna w wysokich temperaturach. Oba rodzaje cementów glinowych, a mianowicie ciemno-szary 40% Al_2O_3 oraz cementy białe są stosowane do specjalnych prac cementacyjnych z

son with white Portland cements (WPCs), where the OPCs tend to have higher relative quantities of alkalis than WPCs. The reason for this is that white bauxite is utilised in WHAC manufacture, whilst white kaolin (china clay) is correspondingly employed in WPCs.

6. Conclusions

Information on the ferrite phase is particularly important in the dark grey/black 40% Al_2O_3 cement, where it is actually a key component of this cement. The off-white 50% Al_2O_3 cement has uses both in refractories and increasingly at present for assisting with dark colour shades when pigmented, so as to allow more colour shades to be produced. The white 60%, 70% and 80% Al_2O_3 cements contain negligible quantities of C_4AF that should not interfere normally with the whiteness of the cement, or indeed any additional pigmentation being blended or ground into the cement for particular types of decorative usage. White 90% Al_2O_3 cement has been difficult to produce so far, because of the low hydraulic behaviour of hibonite at very high temperatures, such as 1800°C-2000°C or more.

The WHAC varieties have been covered in terms of their properties. The CA_2 phase in particular has been extensively covered here, because of its usefulness at elevated temperatures. Both dark grey/black 40% Al_2O_3 cement and the WHACs are employed in specialist cementations, and have been used successfully within the oil and gas industries. The dark grey/black 40% Al_2O_3 is normally employed for low temperature (Arctic conditions), where the temperatures can often be around -5°C to +5°C, and sometimes also for high temperature conditions up to around ca. 1100°C, including situations where there can be considerable temperature variability downhole. Also, the WHACs find application with high temperature wells (especially above ca. 1100°C) and other construction involving heat-resistant, dense refractory and thermally insulating concretes in high temperature situations with suitable aggregate types, which can assist the development of ceramic bonding at high temperatures and be resistant to temperature fluctuations. Long-term durability needs to be sustained in service.

Desirable compositional limits for different HAC types have been given, which can facilitate cement production and appropriate usage thereof.

Further important aspects of high alumina cement will be considered in Part 2.

Literatura / References

1. R. Cather, J. Bensted, A. Croft, C. M. George, P. C. Hewlett, A. J. Majumdar, P. J. Nixon, G. Osborne, M. J. Walker, Concrete Society Technical Report No. 46: Calcium aluminate cements in construction – a reassessment. The Concrete Society, Camberley, Surrey (1997).
2. Department of Environment, Transport and the Regions: The Building Regulations, 1991, Materials and Workmanship, Approved Document to support Regulation 7, 1999 Edition. The Stationery Office, Norwich, Norfolk (1999).

dobrymi wynikami w przemyśle wydobywczym ropy i gazu. Ciemno-szary cement (40% Al_2O_3) jest normalnie stosowany w niskich temperaturach (warunki arktyczne), w których temperatury często mieszczą się w zakresie -5°C $+5^\circ\text{C}$, a czasem w wysokich temperaturach do około 1100°C , obejmujących sytuacje, występujących zmiennych temperatur w głębokich odwiertach. Białe cementy glinowe znajdują zastosowanie w odwiertach w wysokiej temperaturze (szczególnie powyżej 1100°C) i innych konstrukcjach, w których znaczenie ma odporność na temperaturę (betony ogniotrwałe) i izolacja cieplna w wysokich temperaturach. W tych ostatnich ważny jest dobór odpowiedniego kruszywa, które może sprzyjać powstawaniu wiązania ceramicznego co sprzyja ich odporności na wahania temperatury. Muszą one dodatkowo cechować się trwałością w warunkach eksploatacyjnych.

Podano także korzystne zakresy składów dla różnych cementów glinowych, co może ułatwić produkcję cementów do określonych celów.

3. J. Bensted: The development and usage of high alumina cement. The Institute of Concrete Technology Yearbook 2003-2004. The Institute of Concrete Technology, Camberley, Surrey (2003).
4. J. Bensted: Scientific aspects of high alumina cement. / Naukowe aspekty cementów glinowych. Cement-Wapno-Beton, **71**, 109-133 (2004).
5. J. Bensted: High alumina cement in UK construction. Concrete **38**, 56-59 (2004).
6. C. M. George
7. J. Bensted and J. Smith: The European calcium aluminate cement standard – a critical view. Concrete **41**, 42-43 (2007).
8. J. Bensted: High alumina cement – Present state of knowledge. Zement-Kalk-Gips **46**, 560-566 (1993).
9. J. Bensted, J. Munn, Formazione ritardata dell'ettringite nell'idratazione del cemento calcio alluminoso. / Delayed ettringite formation in calcium aluminate hydration. L'Industria Italiana del Cemento No. 715, 806-812 (1996).
10. T.V. Kuznetsova, Wytwarzanie cement glinowego w Rosji. / High aluminate cement production in Russia. Cement-Wapno-Beton, **75**, 291-298 (2008).
11. J. Bensted, Current calcium aluminate cement applications in well plugging. 'Calcium Aluminate Cements: Proceedings of the Centenary Conference, Avignon, 30 June-2 July 2008'. (Eds. C.H. Fentiman, R. J. Mangabhai and K.L. Scrivener), pp. 345-356. IHS BRE Press, Bracknell, Berkshire (2008).
12. T. D. Robson, 'High Alumina cements and Concretes'. Contractors Record Ltd, London (1962).
13. P. C. Hewlett (Ed.), 'Lea's Chemistry of Cement and Concrete', 4th Edition. Arnold Press, London (1998).
14. B. Nagai, 90% Al_2O_3 aluminous cement (*in Japanese*). Taikbatsu Overseas, **2**, 2-9 (1989).

Przedsiębiorstwo Produkcji Mas Betonowych BOSTA-BETON Sp. z o.o. to liczący się producent betonu w Polsce. Posiada zakłady produkcyjne w wielu miastach w Polsce.

W związku z planowanym rozwojem poszukujemy obecnie kandydatów na stanowisko w Warszawie:

TECHNOLOG BETONU TOWAROWEGO
Miejsce pracy: Warszawa i Region Wschód
(nr ref. TBT/WAW/11)

Osoby zainteresowane prosimy o przesłanie aplikacji na adres:

hr@bostabeton.com.pl albo: PPMB Bosta Beton, ul. Ksawerów 30, 02-656 Warszawa, Dział Kadr

W temacie listu elektronicznego/na kopercie prosimy umieścić numer referencyjny.

Jednocześnie prosimy o umieszczenie w dokumentach następującej klauzuli „Wyrażam zgodę na przetwarzanie moich danych osobowych zawartych w mojej ofercie pracy dla potrzeb niezbędnych do realizacji procesu rekrutacji” (zgodnie z ustawą z dn. 29.08.97 o ochronie danych osobowych, Dziennik Ustaw Nr 133 Poz. 883).