

Prof. Iwao Maki

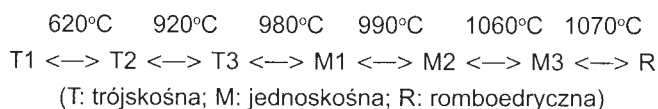
Powstawanie i mikrostruktura faz klinkieru cementu portlandzkiego. Część pierwsza

Formation and microscopic textures of Portland cement clinker minerals. Part 1

1. Alit

1.1. Polimorfizm C₃S i jego roztworów stałych

Na podstawie rozległych badań za pomocą DTA, rentgenografii i mikroskopii optycznej ustalono następujący przebieg przemian polimorficznych C₃S, przy czym każda z nich jest odwracalna (1, 2).¹

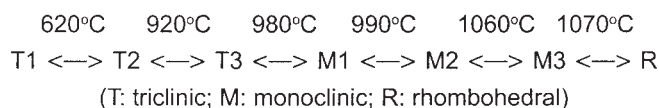


Niektóre z tych faz nie występują w przypadku roztworów stałych w krzemianie trójwapniowym (3). Występowanie MgO w roztworze stałym, który jest głównym składnikiem zastępującym CaO w C₃S, powoduje, że temperatura przemiany T₁ w T₂ stopniowo maleje i w końcu T₂ występuje w temperaturze otoczenia, zastępując T₁, w przypadku niezbyt dużej zawartości MgO. W miarę wzrostu zawartości MgO temperatura przemiany T₃ ⇌ M₁, ulega znacznie szybszemu spadkowi niż T₂ ⇌ T₃. W związku z tym, po przekroczeniu 1% masowego MgO T₂ ulega przemianie bezpośrednio w M₁, bez przechodzenia w T₃. W przypadku 2% masowych, co stanowi granicę rozpuszczalności MgO temperatura przemiany wynosi 865°C. Podobne zmiany dotyczą M₂. Z rosnącą

1. Alite

1.1. Polymorphism of C₃S and its solid solutions

From the extensive investigations by DTA, XRD and optical microscopy the following sequence has been currently accepted for the polymorphism of C₃S (1, 2).¹ Each transformation is reversible.



Some of the above modifications are missing in the polymorphic sequence of C₃S solid solutions (3). With incorporation of MgO, a major foreign component replacing CaO in C₃S, the transition temperature between T₁ and T₂ undergoes a steep descent and finally T₂ occurs at ambient temperature in place of T₁ at a low concentration of MgO. With increasing MgO concentration the transition temperature falls at much higher rate for T₃ ⇌ M₁ than for T₂ ⇌ T₃. Beyond 1.0 mass% of MgO, therefore, T₂ is transformed directly to M₁ without passing through T₃. The transition temperature is 865°C at 2.0 mass%, the solubility limit of MgO. Similar is the case with M₂. With increasing MgO concentration the transition temperature of M₂ ⇌ M₃ falls sharply while that of M₁ ⇌ M₂ remains almost unchanged. Hence the stability region of M₂ nar-

zawartością MgO temperatura przemiany $M_2 \leftrightarrow M_3$ ulega gwałtownemu spadkowi, podczas gdy przejście $M_1 \leftrightarrow M_2$ praktycznie się nie zmienia. Z tego powodu zakres trwałości fazy M_2 ulega zmniejszeniu i w końcu dochodzi do bezpośredniego przejścia fazy M_1 w fazę M_3 (4, 5). Temperaturowy zakres trwałości M_3 , który w krzemianie trójwapiowym bez domieszek jest bardzo wąski i wynosi tylko 10°C , w przypadku roztworu stałego z MgO rozciąga się do 70°C . T_1 , T_3 i M_2 nie występują w szeregu przemian polimorficznych roztworów stałych C_3S , zawierających dużo domieszek.

Alit w klinkierze cementu portlandzkiego zawiera, oprócz MgO, także sporo Al_2O_3 i Fe_2O_3 i występuje w temperaturze otoczenia w fazach M_3 , M_1 , a czasem jako T_2 (4, 5). Podczas ogrzewania przemiany zachodzą tylko pomiędzy tymi fazami zgodnie z sekwencją przemian C_3S zawierającego w roztworze stałym dużo MgO. Zawartość MgO ma decydujące znaczenie dla występowania fazy M_3 .

Przy ogrzewaniu klinkieru przemiana fazy T_2 alitu w M_1 zachodzi zwykle w około 830°C , czemu towarzyszy duży efekt endotermiczny. T_2 powstaje, w jej temperaturowym zakresie trwałości, w wyniku przemiany fazy M_1 lub M_3 czemu towarzyszy rozmyty efekt egzotermiczny (5).²

W przypadku alitów występujących w fazie M_3 , w której występuje duża zawartość Al_2O_3 , przemiana w T_2 jest zablokowana i nie występuje efekt endotermiczny. Z tego względu można wyróżnić dwie sekwencje przemian polimorficznych alitu podczas ogrzewania: $M_3 \rightarrow T_2 \rightarrow M_1 \rightarrow M_3 \rightarrow R$ i bezpośrednia przemiana M_3 w R bez powrotnego przejścia w T_2 .

Podczas ogrzewania dwójłomność ($\gamma-\alpha$) alitu zmienia się zgodnie z wyżej podaną sekwencją przemian (4, 5). Na rysunku 1.1. poka-

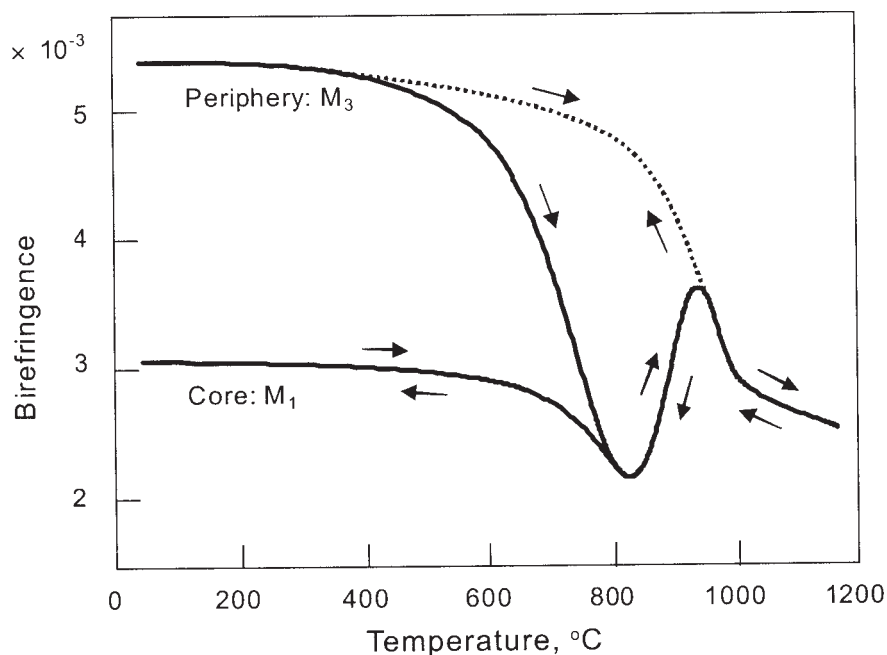
rows and finally direct transition occurs between M_1 and M_3 (4, 5). The stability temperature region of M_3 , which is as narrow as 10°C for pure C_3S , thus extends with the incorporation of MgO up to 70°C . T_1 , T_3 and M_2 are thus absent from the polymorphic sequence of C_3S solid solutions with high impurity concentration.

Alites in Portland cement clinker contain, besides MgO, such foreign components as Al_2O_3 and Fe_2O_3 in abundance and occur at ambient temperature as M_3 , M_1 and occasionally as T_2 (4, 5). During heating the transition occurs only between those forms in accordance with the transition scheme of C_3S solid solutions containing MgO in high concentration. The presence of MgO is essential to the occurrence of M_3 .

On heating alites in clinker the T_2 to M_1 transition is usually observed at around 830°C with a remarkable endothermic effect. T_2 is formed, prior to the transition, from M_1 or M_3 in its inherent stability temperature region with a broad exothermic effect (5).²

With M_3 -alites containing Al_2O_3 in high concentration the reversion to T_2 is blocked and no endothermic change can be observed. Hence two kinds of polymorphic sequence are distinguishable for alites during heating; that is, $M_1, M_3 \rightarrow T_2 \rightarrow M_1 \rightarrow M_3 \rightarrow R$ and the direct transition M_3 to R without reversion to T_2 .

During heating the birefringence ($\gamma-\alpha$) of alites changes in harmony with the above transition sequence (4, 5). Figure 1.1 shows the birefringence change with temperature for zoned alite crystals consisting of both M_1 and M_3 . The birefringence was measured separately for the interior (M_1) and exterior (M_3) of the crystals. In accordance with the reversion to T_2 the birefringence widely decreases for M_3 beyond 600°C . The transition M_1 to M_3 gives a steep rise in birefringence at around 930°C . On cooling from above 1000°C divergent phases are obtained at ambient temperature depending on the cooling rate. On rapid cooling the birefringence increases along the dotted line in the outer part and M_3 reappears at ambient temperature. Slow cooling (e.g. $30^\circ\text{C}/\text{min}$), on the other hand, gives rise to the M_3 to M_1 transition and M_1 occurs at ambient temperature. Despite slow cooling M_3 with high Al_2O_3 content gives the birefringence change along the dotted line without the phase change to M_1 . During heating the M_1 part undergoes successive phase transitions, after reversion to T_2 , from M_1 to M_3 and further to R. On cooling M_1 reappears at ambient temperature following the reverse process (occasionally transforms to T_2).



Rys. 1.1. Zmiany dwójłomności ($\gamma-\alpha$) z temperaturą zonalnych kryształów alitu złożonych z M_1 i M_3 . Strzałki pokazują przebieg zmian dwójłomności

Fig. 1.1. Birefringence ($\gamma-\alpha$) change with temperature for zoned alites consisting of both M_1 and M_3 . Arrows show paths of birefringence change during heating and cooling

The optic orientation referred to the trigonal lattice is X || c, Y || a, Z \perp a for both M_1 and M_2 and X || c, Y \perp a, Z || c for M_3 . The optic elastic axes are interchanged for Y and Z (Fig. 1.2) (2, 4). They are all optically negative. The optic axial angle is very small for M_1 and ca. 50° for M_3 . The birefringence ($\gamma-\alpha$) of M_1 is 0.003

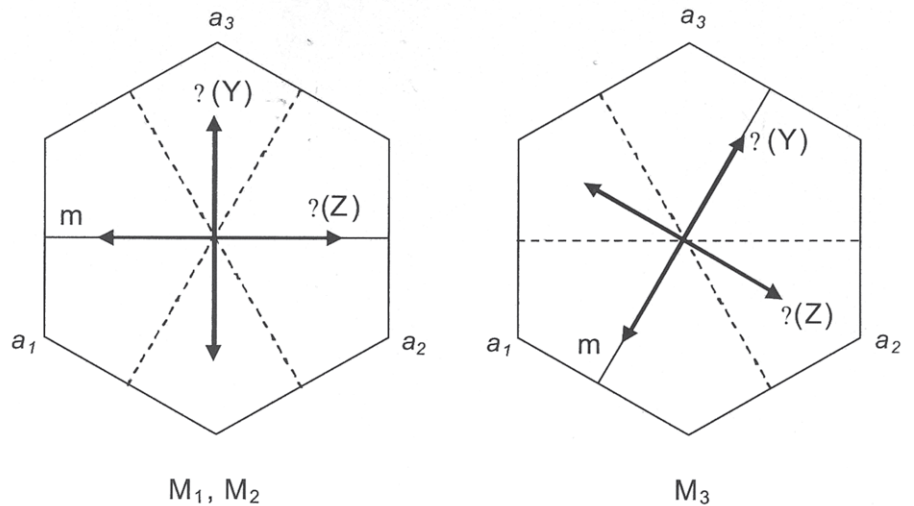
zono zmiany dwójłomności z temperaturą kryształów alitu o zonalnej budowie zawierających dwie fazy M_1 i M_3 . Dwójłomność zmierzono oddzielnie dla wewnętrznych (M_1) i zewnętrznych (M_3) obszarów kryształów. W związku z przemianą w T_2 dwójłomność M_3 znacznie zmniejsza się powyżej 600°C . Przemiana M_1 w M_3 daje skokowy wzrost dwójłomności w około 930°C . Podczas chłodzenia od temperatury przekraczającej 1000°C otrzymuje się różne fazy w normalnej temperaturze, w zależności od szybkości chłodzenia. Przy szybkim chłodzeniu dwójłomność rośnie wzdłuż przerywanej krzywej w zewnętrznej części kryształu i M_3 pojawia się powtórnie w normalnej temperaturze. Z drugiej strony powolne chłodzenie (to jest $30^\circ\text{C}/\text{min}$) powoduje wystąpienie przemiany M_3 w M_1 , i to ta ostatnia faza występuje w normalnej temperaturze. Pomimo wolnego chłodzenia M_3 o dużej zawartości Al_2O_3 daje zmianę dwójłomności wzdłuż przerywanej krzywej, bez przemiany w fazę M_1 .

Podczas podgrzewania strefa M_1 podlega stopniowej przemianie powrotnej do T_2 , od M_1 do M_3 i dalej w R. Podczas chłodzenia M_1 pojawia się powtórnie w normalnej temperaturze przechodząc odwrotny proces (czasami przechodząc w T_2).

Orientacja optyczna odpowiadająca sieci trygonalnej jest $X \parallel c$, $Y \parallel a$, $Z \perp a$, dla obu faz M_1 i M_2 oraz $X \parallel c$, $Y \perp a$, $Z \parallel c$ dla M_3 . Osie optyczne Y i Z ulegają skręceniu (rysunek 1.2) (2, 4). Są one wszystkie optycznie ujemne. Kąt osi optycznych jest bardzo mały dla M_1 i wynosi około 50° dla M_3 . Dwójłomność M_1 ($\gamma-\alpha$) wynosi 0,003 i pozostaje praktycznie stała, niezależnie od składu chemicznego. Dwójłomność M_3 zmienia się od 0,004 do 0,006 zależnie od jej składu. Dwójłomność T_2 jest mniejsza od 0,003. Zmniejszenie symetrii związane z przemianą R w M_3 wywołuje dwa rodzaje zbliźniaczeń w kryształach (rysunek 1.3). Jedno jest cyklicznym zbliźniaczeniem związanym z zanikiem osi trójrotnej; kryształy ulegają podziałowi na szereg domen o orientacji zmieniającej się o 120° w stosunku do płaszczyzny podstawowej. Drugie stanowią jednokierunkowe płytkowe bliźniaki z jedną lub dwoma pozostałymi pseudo-lustrzanymi płaszczyznami, jako płaszczyzny składowe. Zachodząca przemiana w M_2 i w M_1 prowadzi do pozornej zmiany w strukturze płytkowej, jak również w orientacji optycznej. W trakcie przemiany w T_2 zachodzi całkowita przebudowa struktury bliźniaczej, z zanikiem symetrii lustrzanej.

1.2. Pokrój C_3S i alitu – równowaga i formy wzrostu

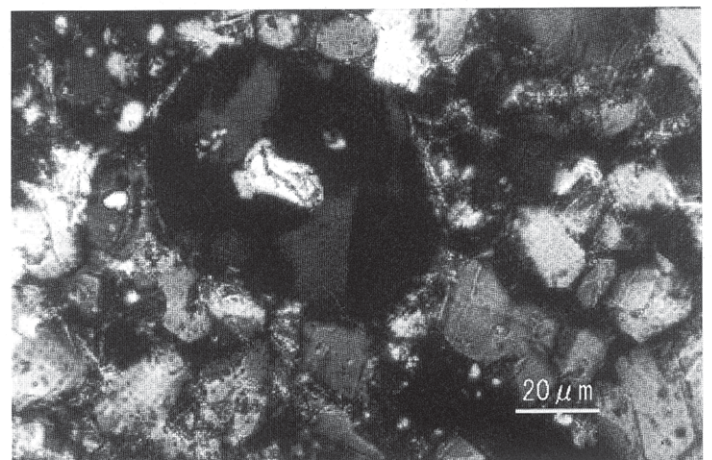
Równowagowe formy C_3S i alitu w klinkierze składają się z dwóch ostrosłupów, $a\{01\cdot2\}$ i $b\{10\cdot1\}$ i jednej pinakoidy $c\{0001\}$. Przy dużym przesyleniu kryształy przyjmują pokrój heksagonalnych płytek z płaszczyzną podstawową c. Ze spadkiem przesylenia ich grubość rośnie na $\{0001\}$ i przyjmują wygląd ziarnisty. Taka zmiana morfologii jest typowa w procesie wzrostu ziarn według mechanizmu Ostwalda w podwyższonych temperaturach (patrz



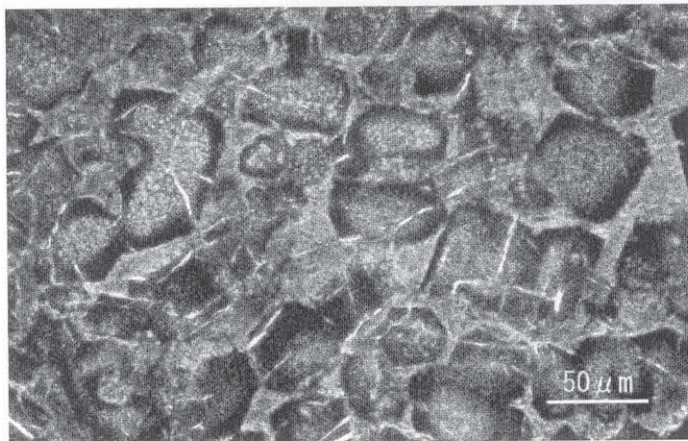
Rys. 1.2. Orientacja optyczna jednoskośnych odmian C_3S w stosunku do konturów płaszczyzny podstawowej w kryształach trygonalnych ($\perp X$). Linie ciągłe i przerywane przedstawiają odpowiednio płaszczyzny lustrzane i bliźniacze

Fig. 1.2. Optic orientation of the monoclinic modifications of C_3S as referred to the outline of the basal plane of the trigonal crystal ($\perp X$). Solid and broken lines represent mirrors and twinning planes, respectively

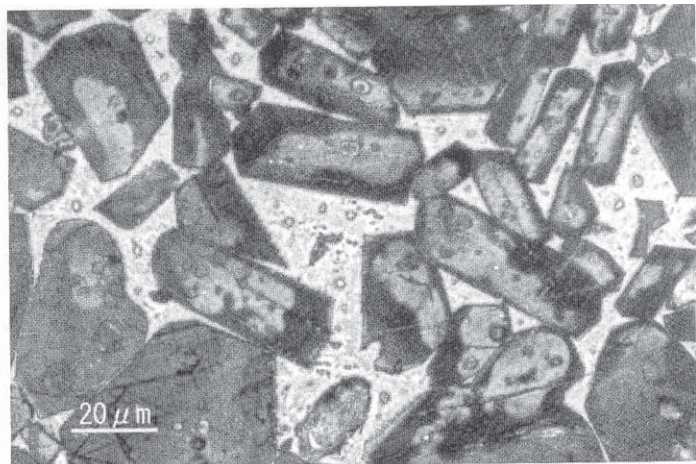
and remains almost constant irrespective of the chemical composition. The birefringence varies between 0.004 and 0.006 for M_3 depending on its composition. T_2 is less than 0.003 in birefringence. The lowering in symmetry upon transition from R to M_3 introduces two kinds of twinning into the crystals (Fig. 1.3). One is a cyclic twin due to the disappearance of the 3-fold axis; the crystals are divided into several domains different in orientation by 120° on the basal plane. The other is a unidirectional lamellar twin with either one of the two remaining pseudomirror planes as a composition plane. The subsequent transition to M_2 and M_1 leads to the apparent change in the lamellar structure as well as in the optic orientation. Upon transition to T_2 complete reorganization occurs in the twinning structure with the disappearance of mirror symmetry.



Rys. 1.3. Zbliźniaczenia na płaszczyźnie podstawowej kryształów alitu
Fig. 1.3. Twinning structures on basal plane of alite crystals



Rys. 1.4. Małe bąbelki uwiecznione w alicie. Obszar ciemnych pól w świetle przechodzącym. Klinkier przemysłowy cementu portlandzkiego
Fig. 1.4. Minute bubbles entrapped in alites. Dark field image in transmitted light. Works Portland cement clinker



Rys. 1.5. Różnice w podatności na trawienie wewnętrznych i zewnętrznych powierzchni alitu. Trawione roztworem $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$. Nieregularne kontury i inkluzje są typowe dla jąder, które wzrastały niestabilnie

Fig. 1.5. Difference in etching behavior between the inner and outer parts of alites. Etched with $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{aq}}$. Irregular outlines and inclusions are characteristic of the cores grown unstably

1.5.4) (6)³

Formy wzrostu ulegają zróżnicowanym zmianom. W początkowym okresie krystalizacji alitu przy wysokim przesyleniu kryształów podlegają gwałtownemu wzrostowi⁴ tworząc inkluzje złożone z substancji wypełniającej⁵, bąbelczek⁶ i małych ziarenek belitu i CaO (7, 8, 9). Na rysunku 1.4 pokazano kryształy alitu z inkluzjami w postaci dużej ilości bąbelczek w ich wnętrzu. Gdy szybkość wzrostu maleje kryształy wykazują tendencję do wzrostu wzdłuż ścian, bez inkluzji. Zawartość domieszek zmienia się zależnie od temperatury krystalizacji i szybkości wzrostu i z tego względu trawienie chemiczne może pokazać szczegóły tekstury wewnątrz kryształów⁷. Na rysunku 1.5 pokazano taki przykład. Wnętrze kryształów, wytrawione głęboko w porównaniu z partią zewnętrzną, wyróżnia się nieregularnymi zarysami i obecnością inkluzji. Różnica w zawartości domieszek pomiędzy wewnętrznymi i zewnętrznymi obszarami alitów często prowadzi do zonalnej budowy składającej się z M_1 i M_3 . Na rysunku 1.6 podano kilka przykładów morfologicznego braku trwałości, obserwowanego w przypadku dużych kryształów alitu w topionym klinkierze zawierającym fluor (10, 11)⁸. Powstają „występy” przypadkowo wywołane postępującym wzrostem na płaskiej płaszczyźnie granicznej faza stała - ciecz i rozciągające się na boki; wówczas powstają takie struktury strefowe jak ta pokazana na rysunku 1.6 (A). Na rysunkach 1.6 (B) i 1.6 (C) pokazano przykłady struktur komórkowych z okresowymi szeregami występiami na powierzchni granicznej⁹. Z przywróceniem trwałego wzrostu, okresowe inkluzje fazy ciekłej pozostają poza kryształami (rysunek 1.6 (D)). Takie kryształy z budową komórkową, chociaż małe i cienkie, są czasem znajdowane w normalnym klinkierze cementu portlandzkiego; wydzielają się one w tych obszarach klinkieru, które są poddane szczególnie wysokim temperaturom i bogate w fazę ciekłą (rysunek 1.7).

Na rysunku 1.8 (A) pokazano sugestywny przykład ontogenicznych kryształów alitu i ich wzrostu w topionym klinkierze. Nakładanie się poszczególnych kryształów o piramidalnych i podstawowych płaszczyznach pokazane na rysunku 1.8 (B) może być spowodowane taką poprzednią teksturą krystaliczną.

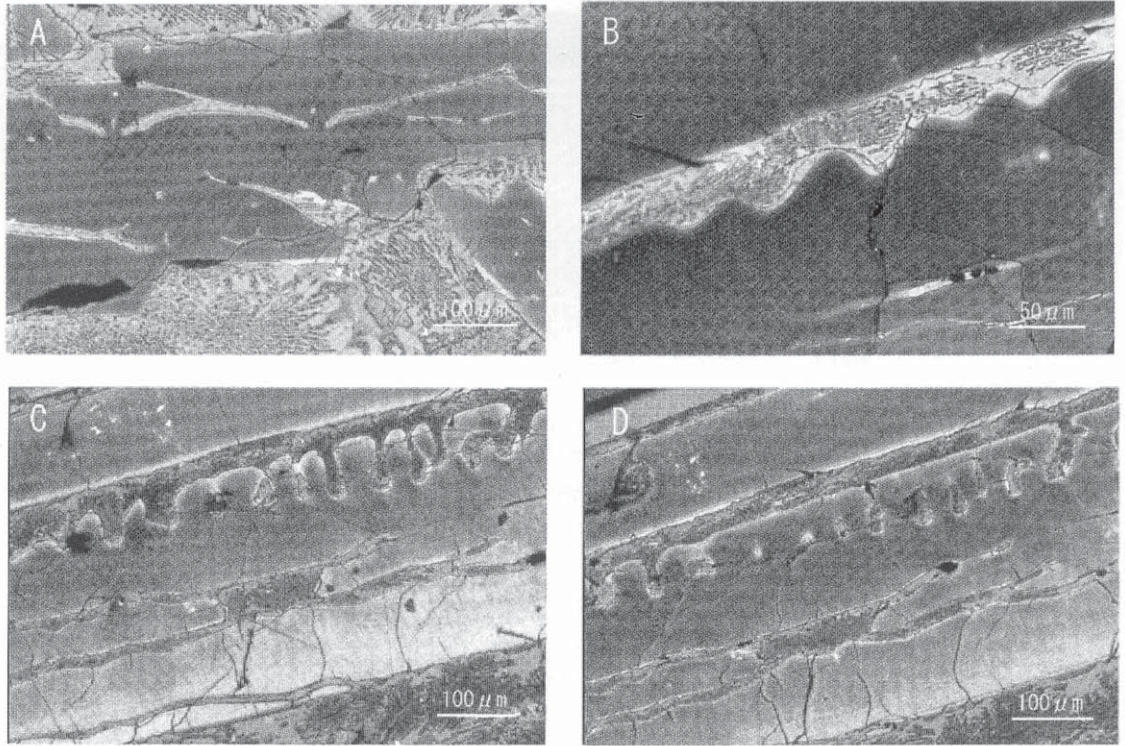
1.2. Morphology of C_3S and alites – equilibrium and growth forms

The equilibrium form of C_3S and alites in clinker consists of two pyramids, $a\{01\cdot2\}$ and $b\{10\cdot1\}$, and one pinacoid $c\{0001\}$. Under high degree of supersaturation the crystals are thin hexagonal plates on the basal plane c . With a decrease in supersaturation they become thick on (0001) and granular in appearance. Such morphology change can typically be seen in the process of grain growth by Ostwald ripening at elevated temperatures (Refer to 1.5.4 Ostwald Ripening) (6).³

The growth form changes variously. In the early stage of alite precipitation under high degree of supersaturation the crystals undergo rough growth⁴ entrapping interstitial liquid⁵, bubbles⁶ and fine grains of belite and CaO (7, 8, 9). Figure 1.4 shows alite crystals entrapping bubbles in large quantities in the core. As the growth rate decreases, the crystals show a trend toward faceted growth without inclusions. The impurity concentration varies sensitively depending on the crystallization temperature and the growth rate, so that chemical etching can reveal the details of textures within the crystals⁷. Figure 1.5 shows such an example. The interior of the crystals, etched deep as compared with the exterior, is characterized by irregular outlines and the presence of inclusions. The difference in impurity concentration between the inner and outer parts of alites often leads to the zonal structure consisting of M_1 and M_3 . Figure 1.6 gives some examples of the morphological instabilities as observed for large alite crystals in fluorine-bearing fused clinker (10, 11).⁸ When protrusions incidentally generated on the advancing planar solid-liquid interface grow and extend laterally, such sector structures as seen in Fig. 1.6(A) are produced. Figures 1.6(B) and 1.6(C) show examples of cellular structures with the periodic array of protrusions on the interface.⁹ With recovery of growth stability, periodic array of liquid inclusions is left behind within the crystals (Fig. 1.6(D)). Such crystals with cellular structures, though small

1.3. Mechanizm strącania alitu w klinkierze

Na rysunku 1.9 pokazano izotermiczny przekrój w 1500°C układu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ w rogu obejmującym klinkier cementu portlandzkiego i ilustrujący proces powstawania klinkieru (9, 12). W przypadku osiągnięcia częściowej równowagi, w z natury heterogenicznej mieszaninie surowcowej, występują liczne małe obszary, których skład chemiczny przypada w trójkątach D_1 do D_5 . Z późniejszą intensywną dyfuzją CaO w fazie ciekłej reakcja przebiega pomiędzy tymi małymi obszarami. Najważniejsza faza klinkierowania polega na reakcji D_1 ($\text{CaO} + \text{stop a-b}$: skupienia wolnego wapna) z D_5 ($\text{C}_2\text{S} + \text{stop c-d}$: skupienia belitu) z utworzeniem C_3S . Po przyswojeniu sąsiednich obszarów bogatych w SiO_2 ($D_2 - D_5$) stop w D_1 zmienia skład w kierunku b wzdłuż linii a - b. Podobnie stop w D_5 wzbogacony w CaO z sąsiednich obszarów, zmienia swój skład w kierunku c wzdłuż linii c - d. Rozpuszczanie stałych cząstek CaO i C_2S w stopie przebiega dalej podczas tych procesów. Skład stopu ulega zmianom od D_1 do D_5 tworząc krzywą o kształcie S na równowagowym układzie fazowym (13, 14). W końcu powstaje stop b - c nasycony w stosunku do C_3S .



Rys. 1.6. Brak trwałości morfologicznej alitów w topionym klinkierze. (A) Budowa wycinkowa, (B) Budowa komórkowa, (C) Okresowy układ występów, (D) Okresowy układ inkluzji stopu z otoczenia po odzyskaniu trwałego wzrostu

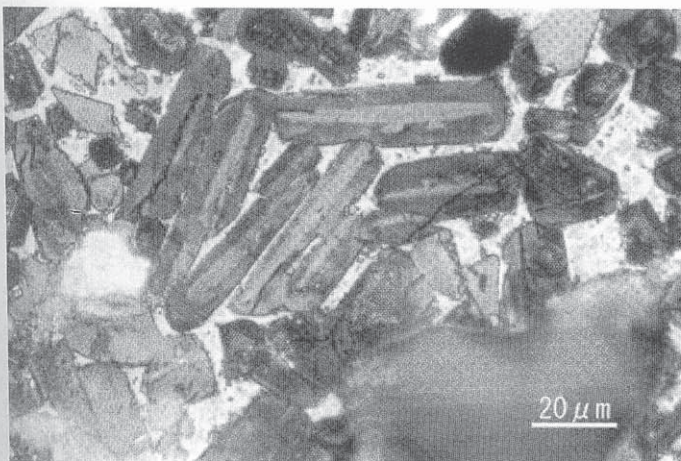
Fig. 1.6. Morphological instability of alites as observed in fused clinker. (A) Sector structure, (B) Cellular structure, (C) Periodic array of protrusions, (D) Periodic array of environmental liquid inclusions after recovery of growth stability

and thin, are occasionally found in normal Portland cement clinker; they are precipitated in those parts of clinker as brought to extraordinary high temperatures and rich in the interstitial liquid (Fig.1.7).

Figure 1.8(A) is suggestive of the ontogeny and growth of alite crystals in fused clinker. Juxtaposition of individual crystals on the pyramidal and basal planes as shown in Fig. 1.8(B) may originate from such preceding crystalline textures.

1.3 Mechanism of alite precipitation in clinker

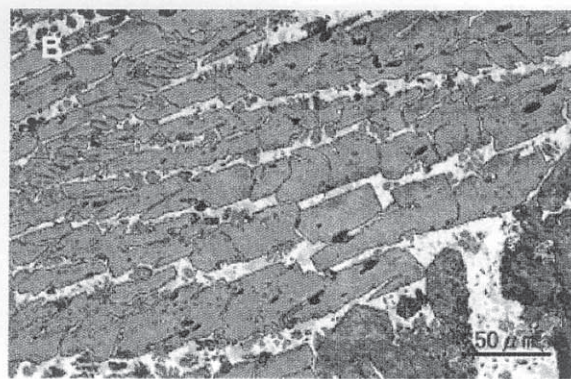
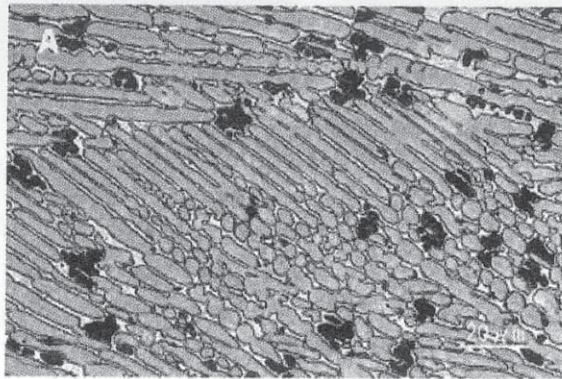
Figure 1.9 shows the isothermal cross section at 1500°C of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ phase diagram in the corner relevant to Portland cement clinker, illustrating the process of clinker formation (9, 12). With the achievement of partial equilibrium in the inherently heterogeneous raw mix, there occur innumerable small pockets, the chemical compositions of which fall within the triangles D_1 to D_5 . With the subsequent active diffusion of CaO through the liquid the reaction proceeds between those small pockets. The crucial stage of clinkering consists in the reaction between D_1 ($\text{CaO} + \text{liquid a-b}$: free lime clusters) and D_5 ($\text{C}_2\text{S} + \text{liquid c-d}$: belite clusters) to form C_3S . Assimilating the neighboring pockets rich in SiO_2 ($D_2 - D_5$), the liquid in D_1 changes its composition toward b along the line a-b. Similarly the liquid in D_5 , supplied with CaO from the neighboring pockets, changes its composition toward c along the line c-d. The dissolution of solid CaO and C_2S into the liquids continues during those processes. The composition change of the liquid phase in between D_1 and D_5 depicts an S-shaped curve on the



Rys. 1.7. Kryształy alitu strącone z przechłodzonego stopu wypełniającego wykazujące ślady nietrwałego wzrostu w jądrze. Zwykły klinkier cementu portlandzkiego

Fig. 1.7. Alite crystals precipitated from supercooled interstitial liquid, showing traces of growth instability in the core. Ordinary Portland cement clinker

W początkowej fazie klinkieryzacji ziarna CaO są tak małych wymiarów, że stop D_1 jest przesycony w stosunku do CaO i jego skład leży, na przykład, na liniach przesylenia $a'-b'$.¹⁰ W oparciu o podobne rozumowanie stop w D_5 jest przesycony w stosunku do C_2S i jego skład leży na linii $c'-d'$.



Rys. 1.8. (A) Nierówne wyrosłe początkowo kryształy alitu. Rozmieszczenie poszczególnych kryształów na płaszczyznach piramidalnych i podstawowych. Topiony za pomocą plazmy klinkier cementu portlandzkiego

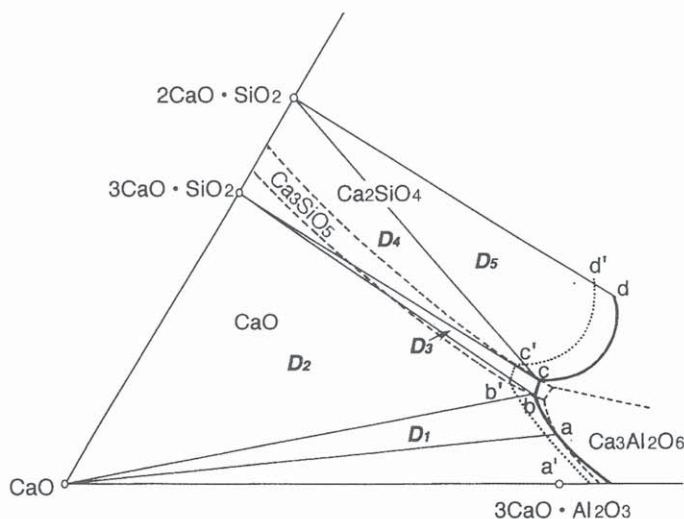
Fig. 1.8. (A) Rough grown initial alite crystals, (B) Juxtaposition of individual crystals on pyramidal and basal planes. Plasma-fused Portland cement clinker

Ewentualnie powstaje stop $b'-c'$ przesycony w stosunku do C_3S , z którego strącają się kryształy C_3S . Ponieważ linia $a'-b'$ przecina pole pierwotnej kryształizacji C_3S pod małym kątem, nawet małe zmiany stężenia CaO stopu D_1 wytwarzają znaczne zmiany przesylenia. Ze wzrostem ziarn CaO i C_2S zmniejsza się przesylenie w stopie, zbliżającym się do $b-c$. W końcowej fazie powstawania klinkieru stop powinien mieć skład c . Jednakże, ponieważ występuje mały gradient stężenia CaO pomiędzy b i c zmierzanie do równowagi jest niezwykle powolne i prażenie klinkieru kończy się zwykle przed osiągnięciem tego stanu. Kiedy klinkier jest długo prażony w wysokich temperaturach, lub posiada dużą zawartość pewnych składników ubocznych, proces ten ulega przyspieszeniu ze znaczną zmianą i fazowego składu klinkieru i jego tekstury (patrz: Część druga, punkt 2.3. Powstawanie dendrytycznych form belitu).

1.4. Roztwory stałe w alicie

1.4.1. Roztwory stałe pierwiastków amfoterycznych (Al, Fe)

Al i Fe, o właściwościach amfoterycznych, są głównymi składnikami stopu w klinkierze. Wykazano, że rodzaj ich podstawień w strukturze alitu zmienia się w zależności od lokalnych zmian stężenia CaO i SiO_2 w stopie $b-c$, z którego alit krystalizuje (15). Tak więc jony Al i Fe zastępują głównie Ca w strukturze gdy stop otaczający kryształy jest ubogi w CaO a bogaty w SiO_2 ; natomiast podstawiają głównie Si gdy stop jest bogaty w CaO a ubogi w SiO_2 . Stąd rodzaj rozmieszczenia jonów Al i Fe w strukturze alitu różni się znacznie od kryształu do kryształu, zgodnie z lokalnymi warunkami jego



Rys. 1.9. Ilustracja alitu w klinkierze na przekroju poprzecznym w 1500°C równowagowego układu trójskładnikowego CaO-Al₂O₃-SiO₂ w rogu odpowiadającym klinkierowi cementu portlandzkiego

Fig. 1.9. Illustration of the alite formation in clinker on the cross section at 1500°C of the phase equilibrium diagram of the ternary system CaO-Al₂O₃-SiO₂ in the corner relevant to Portland cement clinker

phase equilibrium diagram (13, 14). Finally the liquid $b-c$ saturated with C_3S is produced.

In the early stage of clinkering the CaO grains are so minute in size that the liquid in D_1 is supersaturated with CaO and its composition lies, for example, on the dotted lines $a'-b'$.¹⁰ By the same reasoning the liquid in D_5 is supersaturated with C_2S and its composition lies on the line $c'-d'$. Eventually is produced the liquid $b'-c'$ supersaturated with C_3S , from which precipitate C_3S crystals. Because the line $a'-b'$ intersects the primary phase field of C_3S at a low angle, even a small change in the CaO concentration of the liquid in D_1 produces a large supersaturation change. With the grain growth of CaO and C_2S the supersaturation is lowered with the liquid composition approaching $b-c$. In the final stage of clinker formation the liquid should have the composition c . However, because of the low CaO concentration gradient between b and c the reaction toward the equilibrium is extremely slow and clinker firing is usually terminated before reaching the equilibrium. When clinker is fired long at elevated temperatures or contains particular minor components in high concentration, this reaction is accelerated with a noticeable change in both mineral compositions and clinker textures (Refer to 2.3 Formation of Dendritic Belites).

is usually terminated before reaching the equilibrium. When clinker is fired long at elevated temperatures or contains particular minor components in high concentration, this reaction is accelerated with a noticeable change in both mineral compositions and clinker textures (Refer to 2.3 Formation of Dendritic Belites).

1.4. Solid solution in alite

1.4.1. Solid solution of amphoteric elements (Al, Fe)

Al and Fe, amphoteric in character, are the main constituents of the liquid phase in clinker. Their substitution mode in the alite structure has been proved to change with the local variation of CaO and SiO_2 concentration in the environ-

wzrostu w klinkierze. To może odnosić się szczególnie do kryształów alitu powstałych w sąsiedztwie skupisk CaO i C₂S. Rozmieszczenie Al i Fe nie jest w żadnym przypadku jednorodne nawet w pojedynczym kryształu.

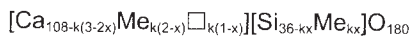
Rozmieszczenie tych składników amfoterycznych w strukturze alitu można przedstawić jako nakładanie się następujących dwóch schematów podstawiania:



(Me: Al, Fe; \Box : wakancja w podsieci kationowej)

(Ca₂Me)MeO₅ (x = 1) i (Me₂ \Box)SiO₅ (x = 0) oznacza odpowiednio dwa graniczne przypadki rodzaju podstawień Al i Fe w warunkach wzrostu w środowisku ubogim w SiO₂ i CaO.

Skład komórki jednostkowej zawierającej 180 atomów tlenu podano poniżej, w której 2k jest liczbą atomów Me



Liczba atomów Ca i Si w komórce jednostkowej wynosi:

$$n_{Ca} = 108 - k(3 - 2x)$$

$$n_{Si} = 36 - kx$$

Usuając x

$$n_{Ca} = 180 - 3k - 2n_{Si}$$

Ponieważ $0 \leq x \leq 1$ powyższe zależności są spełnione dla $108 - 3k \leq n_{Ca} \leq 108 - k$ i $36 - k \leq n_{Si} \leq 36$.

Ponieważ Mg zastępuje wyłącznie Ca w strukturze alitu, n_{Mg} można włączyć do n_{Ca} . Na rysunku 1.10 pokazano zależności parametrów k i x. Dla pewnej ustalonej wartości k zbiór wartości (n_{Ca} , n_{Si}) leży na liniach prostych o nachyleniu -2 ograniczonych dwiema liniami dla x = 0 i 1.

Zostało to potwierdzone w przypadku alitów w izotermicznie prażonym klinkierze co zapewnia praktycznie stałą wartość k (15). Wartość k maleje ze wzrostem temperatury prażenia; skład fazowy alitu zmienia się odpowiednio od M₁ do M₃ i dalej do T₂. Ponieważ alit krystalizuje w szerokim zakresie temperatur, w przemysłowych klinkierach dane (n_{Ca} , n_{Si}) są szeroko rozrzucone na diagramie ze zmiennymi wartościami k (na rysunku 1.8) (16).

1.4.2. Domieszki a skład fazowy alitu

Skład fazowy alitu w normalnej temperaturze zależy przede wszystkim od zawartości Mg, Al i Fe w roztworze stałym. Na rysunku 1.11 pokazano zawartość składników ubocznych w alicie w laboratoryjnych klinkierach, prażonych izotermicznie (15). Ze wzrostem temperatury prażenia zawartość Al i Fe w alicie zmniejsza się zgodnie ze spadkiem zawartości Al₂O₃ i Fe₂O₃ w otaczającym stopie. Z tego względu w alitach w klinkierach przemysłowych zawartość Al i Fe maleje zwykle monotonicznie od jądra do zewnętrznych obszarów poszczególnych kryształów. W podwyższonych temperaturach MgO w klinkierze jest głównie rozpuszczony w stopie, którego zawartość nieznacznie wzrasta ze wzrostem tem-

peramental liquid b-c from which alites precipitate (15). That is, Al and Fe ions mainly replace the Ca-sites in the structure when the environmental liquid is poor in CaO and rich in SiO₂; whereas they mostly replace the Si-sites when the liquid is rich in CaO and poor in SiO₂. Thus the distribution mode of Al and Fe ions in the alite structure differs significantly from crystal to crystal according to the environmental conditions of growth in clinker. This may apply, in particular, to the alite crystals formed in the neighborhood of CaO and C₂S clusters. The distribution of Al and Fe is by no means uniform even within the same crystal individuals.

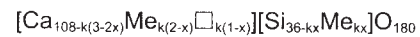
The distribution of those amphoteric elements in the alite structure may be represented by the superposition of the following two substitution schemes.



(Me: Al, Fe; \Box : vacant Ca-sites)

(Ca₂Me)MeO₅ (x = 1) and (Me₂ \Box)SiO₅ (x = 0) represent, respectively, two extremes of Al and Fe substitution for the growth environment poor in SiO₂ and CaO.

The unit cell formula with 180 oxygen atoms is given below with 2k as the number of Me atoms.



The number of Ca and Si atoms in the unit cell is

$$n_{Ca} = 108 - k(3 - 2x)$$

$$n_{Si} = 36 - kx$$

By eliminating x

$$n_{Ca} = 180 - 3k - 2n_{Si}$$

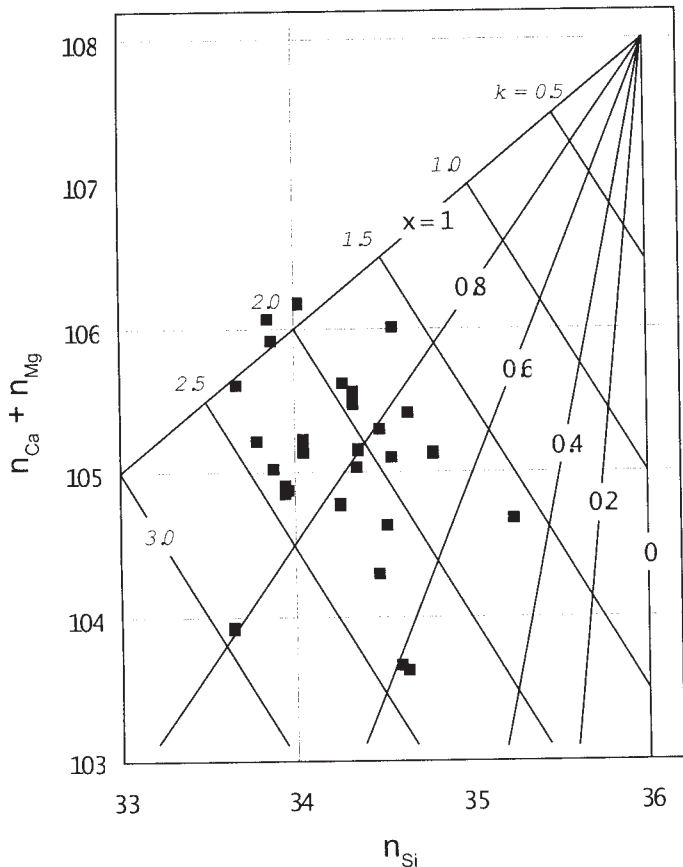
Since $0 \leq x \leq 1$, the above relation holds for $108 - 3k \leq n_{Ca} \leq 108 - k$ and $36 - k \leq n_{Si} \leq 36$.

Because Mg replaces exclusively Ca in the alite structure, n_{Mg} can be incorporated in n_{Ca} . Figure 1.10 diagrams the above relation with k and x as parameters. For a certain fixed value of k a set of (n_{Ca} , n_{Si}) lies on a straight line of slope -2 intercepted by the two lines of x = 0 and 1.

This has been proved to be the case with the alites in isothermally fired clinker, which gives a practically constant k-value (15). The k-value decreases with increasing firing temperature; the constituent phase of alite changes correspondingly from M₁ to M₃ and further to T₂. Because the alites precipitate over a wide range of temperature in works clinkers, the (n_{Ca} , n_{Si}) data are widely scattered on the diagram with varying k-values (in Fig.1.8) (16).

1.4.2. Impurities and constituent phase of alites

The constituent phase of alites at ambient temperature depends primarily on the concentration of Mg, Al and Fe in solid solution. Figure 1.11 shows the impurity concentration of alites in isothermally fired laboratory clinkers (15). With a rise in firing temperature the Al and Fe concentration in alites decreases in accordance



Rys. 1.10. Diagram pokazujący zależność pomiędzy $(n_{Ca} + n_{Mg})$ i n_{Si} dla $k = (n_{Al} + n_{Fe})/2$ i x jako parametrów. Dane Kristmanna (16) dla alitu w przemysłowych klinkierach portlandzkich zostały naniesione (■) na diagram

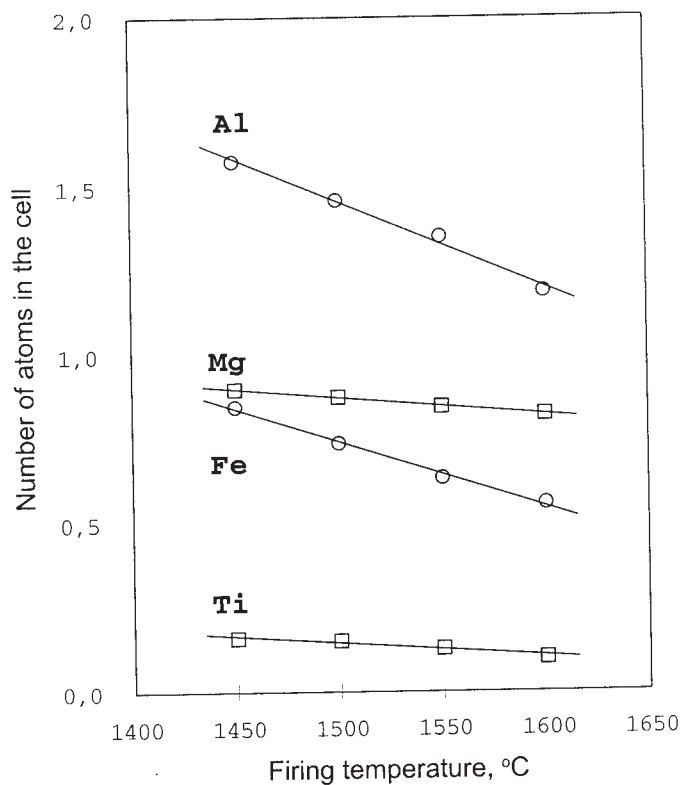
Fig. 1.10. Diagram showing the relation between $(n_{Ca} + n_{Mg})$ and n_{Si} with $k = (n_{Al} + n_{Fe})/2$ and x as parameters. Kristmann's data (16) on alites in production Portland cement clinkers (■) are superimposed on the diagram

peratury. Związany z tym spadek zawartości MgO w stopie powoduje zmniejszenie jego zawartości w alicie z rosnącą temperaturą. Ten spadek jednak jest znacznie mniejszy niż w przypadku Al i Fe. Maksymalna zawartość MgO w roztworze stałym w alicie wynosi 2,0% masowych (1550°C) (17).

Następujące zależności są ogólnie przyjmowane jako wiążące skład fazowy alitu z ubocznymi składnikami w roztworze stałym. W obecności Al i Fe o normalnej zawartości to głównie stężenie Mg określa skład fazowy alitu. Duża zawartość MgO stabilizuje M_3 w normalnej temperaturze, niezależnie od stężenia Al i Fe. M_1 lub T_2 występują gdy zawartość MgO jest mała. W przypadku pośrednich zawartości MgO skład fazowy zmienia się od M_1 do M_3 i dalej do T_2 z malejącym stężeniem Al i Fe. W przypadku pokazanym na rysunku 1.11 tylko prażenie w 1600°C daje M_3 . Z tego względu fazowy skład alitu zależy w większym stopniu od warunków wypalania w piecu w przypadku klinkierów o umiarkowanej zawartości MgO. Przykładowo: wyłącznie występowała faza M_3 gdy zawartość MgO w klinkierze przekraczała 1,4% masowych, podczas gdy przeważała M_1 gdy MgO w klinkierze było mniej niż 1,0% masowych (18). W przypadku pośredniej zawartości MgO w klinkierze powstawały hybrydowe kryształy zawierające obie te fazy. Większa od 0,8% masowych MgO w roztworze stałym była konieczna dla zapewnienia występowania alitu wyłącznie w fazie M_3 . Te war-

with the decrease in Al_2O_3 and Fe_2O_3 content in the surrounding interstitial liquid. With alites in works clinker, therefore, the Al and Fe concentration is usually lowered monotonously from the core toward the periphery of individual crystals. At elevated temperatures MgO in clinker is mostly dissolved in the liquid phase, which slightly increases in amount with a rise in temperature. The consequent decrease in MgO concentration in the liquid leads to the lowering of MgO concentration in alites with temperature. The decrease, however, is much less in rate than for Al and Fe. The maximum solid solubility of MgO in alites is 2.0 mass% (1550°C) (17).

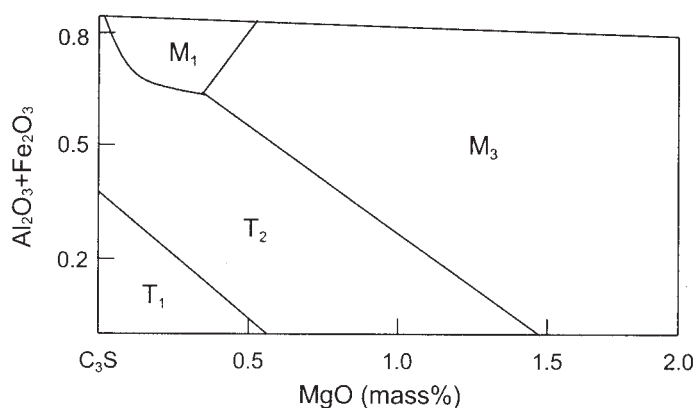
Following relations are generally recognized between the constituent phase of alites and the impurities in solid solution. In the presence of Al and Fe in normal concentration it is the Mg concentration that essentially determines the constituent phase of alites. With high MgO concentration M_3 is obtained at ambient temperature irrespective of the Al and Fe concentration. M_1 or T_2 tends to occur when the MgO concentration is low. With intermediate MgO concentration the constituent phase changes from M_1 to M_3 and further to T_2 with decreasing concentration of Al and Fe. In the case of Fig.1.11 only firing at 1600°C gave M_3 . Thus the constituent phase of alites is most susceptible to the firing condi-



Rys. 1.11. Stężenie składników ubocznych w alicie w klinkierach prażonych izotermicznie w funkcji temperatury krystalizacji. Stężenie jest pokazane jako liczba atomów w komórce jednostkowej zawierającej 180 atomów. Skład zestawu surowcowego: strata prażenia 35,09, SiO_2 14,89, Al_2O_3 3,54, Fe_2O_3 1,97, MgO 0,39, SO_3 0,26, Na_2O 0,26, K_2O 0,39 (% masowe)

Fig. 1.11. Concentration of foreign elements in alites in isothermally fired clinkers as a function of crystallization temperature. The concentration is indicated by the number of atoms in the unit cell with 180 oxygen atoms. Raw mix composition: LOI 35.09, SiO_2 14.89, Al_2O_3 3.54, Fe_2O_3 1.97, MgO 0.39, SO_3 0.26, Na_2O 0.26, K_2O 0.39 (mass%)

tości jednak nie są jedynymi. Właściwa zawartość MgO zmienia się w zależności od stężenia współistniejących Al_2O_3 i Fe_2O_3 , to jest od temperatury krystalizacji. Dalej, obecność SO_3 wpływa bardzo na zawartość MgO w klinkierze niezbędną do zapewnienia występowania alitu wyłącznie w fazie M_3 . Te zależności pomiędzy składem fazowym alitu a zawartością MgO, Al_2O_3 i Fe_2O_3 są obserwowane i są one zasadniczo w dobrej zgodności z diagramem równowag fazowych w roztworach stałych C_3S pokazanych na rysunku 1.12 (19).¹¹



Rys. 1.12. Diagram pokazujący zależność pomiędzy składem chemicznym i fazami utworzonymi przez roztwory stałe alitu (Hahn et al. (19)). M_{1a} i M_{1b} na oryginalnym diagramie zostały zastąpione odpowiednio przez M_1 i M_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$ (masowo)

Fig. 1.12. Diagram illustrating the relation between the chemical composition and the constituent phase of C_3S solid solutions (by Hahn et al. (19)). M_{1a} and M_{1b} in the original figure are replaced by M_1 and M_3 , respectively. $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$ (by mass)

W klinkierach przemysłowych warunki krystalizacji alitu (przesycenie, temperatura, skład stopu i inne) zmieniają się lokalnie nawet w obrębie jednego kryształu i budowa zonalna złożona z M_1 i M_3 (obszar zewnętrzny) jest powszechnie spotykana. W tych warunkach, w których M_1 i M_3 występują jednocześnie, obie fazy łączą się przemiennie bez tworzenia stref (patrz rysunek 7.4 (F), w Części trzeciej). T_2 powstaje często gdy klinkier jest przetrzymywany długo w podwyższonych temperaturach (rysunek 1.13 (A)). Niska dwójłomność i cienkie płytkowe zbliżniaczenia są typowe dla T_2 . Na rysunku 13 (B) pokazano zonalną budowę alitu w topionym klinkierze cementu portlandzkiego. W jądrze występuje T_2 podczas gdy strefa zewnętrzna utworzona w niższej temperaturze zawiera M_3 . Jak pokazano w tabelicy 1.1, nawet niewielkie zmiany w zawartości domieszek wystarczą do powstania różnych faz. Innymi słowy fazy polimorficzne, w których występuje alit zależą w wybitnym stopniu od zawartości składników ubocznych w roztworach stałych.

Na rysunku 1.14 pokazano kolorowe mapy rozmieszczenia składników ubocznych (Mg, Al, Fe) w zonalnych kryształach alitu (20). Granica fazowa pomiędzy M_1 i M_3 została wyraźnie pokazana w wyniku trawienia (rysunek 1.14 (D)). M_1 uległa głębszemu wytrawieniu niż M_3 . Jądra kryształów, wyrosłych nierównowagowo, wyróżniają się inkluzjami substancji wypełniającej i nieregularnymi zarysami. Zawartość Mg jest mała i prawie jednakowo rozmieszczona w kryształach, podczas gdy Al i Fe wykazują wyraźniej większą zawartość w jądrze niż w obszarach brzegowych, zgodnie z rozmieszczeniem faz M_1 i M_3 w trawionych obszarach.

Na rysunku 1.15 pokazano mapy rozmieszczenia składników ubocznych w alitach obok skupień belitu. Ality zawierają mało Al i Fe i występują zwykle w fazie M_3 , bez budowy strefowej. Wydaje się, że kryształy te zostały strącone niemal kongruentnie w wysokiej temperaturze i przy małym stopniu przesycenia, ze stopu otaczającego kryształy o strefowej budowie. Zawartość Al i Fe w belitach jest większa w obszarach brzegowych niż w jądrze.

tions in the kiln for clinkers with moderate amount of MgO. As an example, M_3 occurred exclusively when MgO in clinker was more than 1.4 mass% while M_1 predominated when MgO in clinker was less than 1.0 mass% (18). For the intermediate MgO content in clinker hybrid crystals consisting of both phases were produced. More than 0.8 mass% of MgO in solid solution was necessary for alites to occur entirely as M_3 . Those values, however, are by no means unique. The specific MgO concentration changes according to the concentration of coexisting Al_2O_3 and Fe_2O_3 , i.e., the temperature of crystal-

lization. Further, the presence of SO_3 greatly influences the amount of MgO in clinker necessary to make alites occur exclusively as M_3 . The above trend as observed between the constituent phase of alites and the concentration of MgO, Al_2O_3 and Fe_2O_3 is fundamentally in good agreement with the phase relation diagram for C_3S solid solutions in Fig.1.12 (19).¹¹

In works clinker the environmental conditions of alite crystallization (supersaturation, temperature, liquid composition etc.) vary locally even within the same crystal individuals and the zonal structure consisting of M_1 (interior) and M_3 (exterior) is commonly produced. Under those environmental conditions in which M_1 and M_3 occur concurrently both phases are combined in patches without zonation (Refer to Fig.7.4(F)). T_2 is often produced when clinker is kept long at elevated temperatures (Fig. 1.13(A)). Low birefringence and fine lamellar twinning are characteristic of T_2 . Figure 13(B) shows the zonal structure of alites in fused Portland cement clinker. The core is made up of T_2 while the periphery precipitated at lower temperatures is made up of M_3 . As shown in Table 1.1, even slight changes in impurity concentration suffice the production of different phases. In other words, the phase state of alites is so sensitive to the concentration of impurities in solid solution.

Figure 1.14 shows the color concentration distribution maps for impurity elements (Mg, Al and Fe) in zoned alite crystals (20). The phase boundary between M_1 and M_3 is clearly revealed by etching (Fig.1.14(D)). M_1 is more deeply etched than M_3 . The core of the crystals, grown unstably, is characterized by the inclusion of the interstitial liquids and irregular outlines. Mg is low in concentration and almost uniformly distributed within the crystals while Al and Fe are evidently higher in concentration in the core than in the periphery in accordance with the phase distribution of M_1 and M_3 in etching figures.

Figure 1.15 shows the concentration distribution maps for impurity elements for alites near belite clusters. The alites are low in Al

Tablica 1 / Table 1

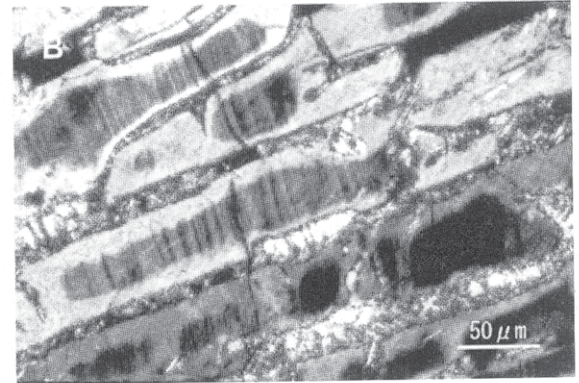
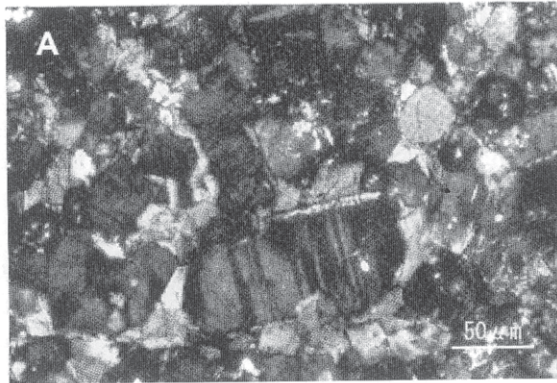
WZORY CHEMICZNE ALITU W TOPIONYM ZA POMOCĄ PLAZMY KLINKIERZE CEMENTU PORTLANDZKIEGO

CHEMICAL FORMULAS OF ALITES IN PLASMA-FUSED PORTLAND CEMENT CLINKER

	Faza / Phase	Wzór chemiczny* / Chemical Formula*
Obrzeże / Periphery	M ₃	[Ca _{106.77} Mg _{0.94} Al _{0.33} Fe _{0.10}] _{108.14} [Si _{35.20} Ti _{0.13} Al _{0.52} Fe _{0.15}] _{36.00} O ₁₈₀
Jądro / Core	T ₂	[Ca _{106.91} Mg _{0.82} Al _{0.31} Fe _{0.08}] _{108.12} [Si _{35.27} Ti _{0.11} Al _{0.49} Fe _{0.13}] _{36.00} O ₁₈₀

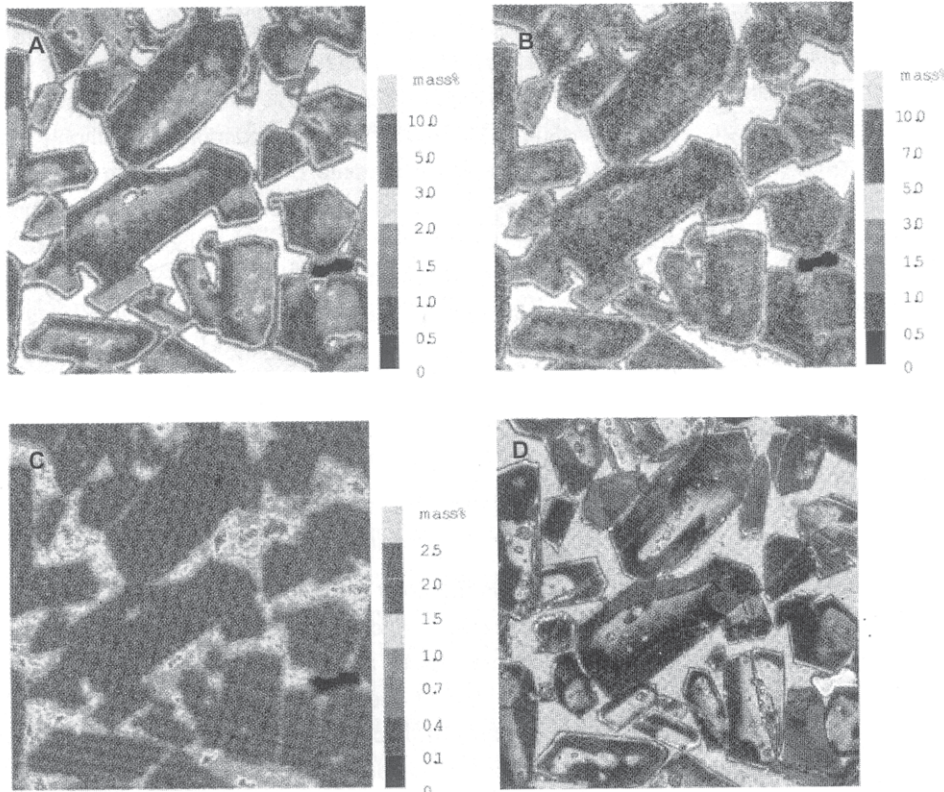
* Unit cell chemical formula of M₃ with 180 oxygen atoms

Ziarna belitu, utworzone początkowo w wyniku reakcji w fazie stałej z ziarn krzemionki i ubogie w składniki uboczne, przyjmują znaczne ilości składników ubocznych w trakcie wzrostu w obecności stopu, w wyższych temperaturach (patrz Część 2, 2.2. Powstawanie skupień z ziarn kwarcu).



Rys. 1.13. (A) Alit T₂ w klasycznym klinkierze cementu portlandzkiego, (B) zonalne ality w topionym klinkierze cementu portlandzkiego. Jądro: T₂, obrzeża: M₃

Fig. 1.13. (A) T₂-alites in ordinary Portland cement clinker, (B) Zoned alites in fused Portland cement clinker. Core: T₂, Periphery: M₃



Rys. 1.14. Mapa rozkładu zawartości składników ubocznych w zonalnych kryształach alitu (wspomagana komputerowo mikroanaliza). (A) Al₂O₃, (B) Fe₂O₃, (C) MgO, (D) mikrofotografia tej samej powierzchni w świetle odbitym (trawione roztworem NH₄Cl_{aq}). Powierzchnia: 0,110 × 0,116 mm

Fig. 1.14. Concentration distribution map of impurities in zoned alites by CMA (Computer-Aided Microanalysis). (A) Al₂O₃, (B) Fe₂O₃, (C) MgO, (D) Photomicrograph of the same area in reflected light (etched with NH₄Cl_{aq}). Area: 0.110×0.116 mm

and Fe concentration and made up generally of M₃ without zonation. Those crystals seem to have been precipitated almost concurrently with the exterior of the zoned crystals at high temperatures and under low degree of supersaturation. The Al and Fe concentration in belites are higher in the periphery than in the core.

Belite grains, initially formed by solid state reaction from silica grains and scarce in impurity, take up foreign elements in quantities while growing in size in the presence of the liquid phase at elevated temperatures (Refer to Part 2, 2.2.).

1.5. Environment of crystallization and fine textures

1.5.1. Stable and unstable growth

With alites in Portland cement clinker two growth modes, stable and unstable, can be distinguished. Each shows its own characteristic crystalline textures (7, 8, 9). In the unstable growth alites grow rapidly by rough growth mechanism, entrapping the environmental liquid. Besides the liquid phase, fine grains of CaO and C₂S and bubbles are also entrapped in quantities. The crystals are irregular in shape without facets. Because of the kinetic effect in impurity distribution between solid and liquid the concentration of impurities, especially that of Al and Fe, becomes higher than at equilibrium.¹² In the early stage of clinker formation the supersaturation for growth is usually so high as to encourage the unstable growth of alites. The

1.5. Otoczenie w trakcie krystalizacji i tekstura

1.5.1. Trwały i nietrwały wzrost

Można wyróżnić dwa przypadki wzrostu alitu w klinkierze portlandzkim; trwały i nietrwały. Każdy wyróżnia się typową teksturą krystaliczną (7, 8, 9). W warunkach nietrwałego wzrostu alit rośnie szybko, nierównomiernie, „łapiąc” stop otaczający. Oprócz fazy ciekłej drobne ziarna CaO i C₂S oraz banieczki tworzą także inkluzje w dużej ilości. Kryształy przyjmują formy nieregularne, bez dobrze wykształconych ścian.

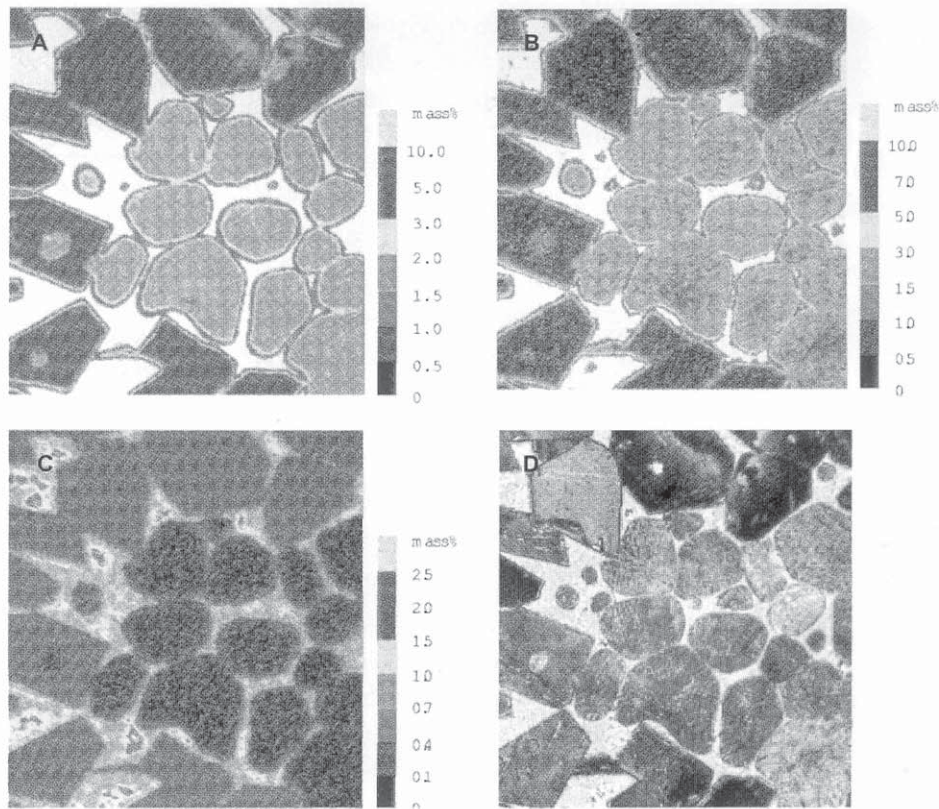
Ze względu na wpływ kinetyki na rozmieszczenie składników domieszkowych w fazach stałych i w stopie, ich zawartość, szczególnie Al i Fe, jest większa niż w warunkach równowagowych¹². W początkowej fazie powstawania klinkieru przesyconie wywołujące wzrost jest zwykle tak duże, że wywołuje to nietrwały wzrost alitu. Duża zawartość Al i Fe sprzyja występowaniu M₁.

W warunkach trwałego wzrostu jest on powolny i polega on na wzroście ścian bez inkluzji¹³. Zawartość składników domieszkowych jest prawie na tym samym poziomie jak w warunkach równowagi. W późniejszej fazie wypalania klinkieru stopień przesyconia zmniejsza się i trwały wzrost staje się dominujący. Występuje zwykle faza M₃. Przejście rodzaju wzrostu z nietrwałego w trwały prowadzi do zonalnej budowy alitu. Okresowe powstawanie stref wynika z okresowych zmian szybkości wzrostu (rysunek 1.16). Związek rodzaju wzrostu z krystaliczną budową alitu podsumowano w tabelicy 2.

1.5.2. Otoczenie wpływające na krystalizację

W oparciu o stopień przesyconia w początkowej fazie powstawania klinkieru, otoczenie alitu w klinkierze, w którym zachodzi jego wzrost można podzielić na trzy rodzaje (21).

Rodzaj I: Ogólnie, wpływ przesyconia jest o wiele silniejszy na proces zarodkowania niż na wzrost kryształów. Proces zarodkowania przeważa nad wzrostem gdy przesyconie jest szczególnie wysokie, w początkowej fazie powstawania klinkieru. Wydaje się, że w klinkierze przeważa zarodkowanie heterogeniczne¹⁴. Wytworzenie dużej liczby zarodków prowadzi do szybkiego i dużego spadku przesyconia, co znacznie zmniejsza szybkość wzrostu kryształów wokół tych zarodków. Z tego względu kryształy są małe i wzrastają w trwałych warunkach, wzdłuż określonych ścian i mają nieliczne inkluzje (rysunek 1.17 (A)). W celu osiągnięcia tak dużej początkowego przesyconia zestaw surowcowy o dużej reak-



Rys. 1.15. Mapa rozkładu zawartości składników ubocznych w kryształach alitu obok skupiska belitu, uzyskana za pomocą wspomaganą komputerowo mikroanalizy. (A) Al₂O₃, (B) Fe₂O₃, (C) MgO, (D) mikrofotografia tej samej powierzchni w świetle odbitym (trawione NH₄Cl_{aq}). Powierzchnia: 0,110 × 0,124 mm

Fig. 1.15. Concentration distribution map of impurities in alite crystals around belite clusters by CMA. (A) Al₂O₃, (B) Fe₂O₃, (C) MgO, (D) Photomicrograph of the same area in reflected light (etched with NH₄Cl_{aq}). Area: 0.110×0.124 mm

high Al and Fe concentration favors the occurrence of M₁.

In the stable growth the growth rate is low and the crystals undergo faceted growth without inclusions.¹² The impurity concentration is nearly of the same level as in equilibrium. In the later stage of clinker firing the supersaturation is lowered and the stable growth becomes predominant. The constituent phase is usually M₃. The change in growth mode from unstable to stable leads to the zonal structure of alites. Rhythmic zoning results from the periodic change in growth rate (Fig.1.16). The relation of the growth modes to the crystalline textures of alite is summarized in Table 1.2.

1.5.2. Environmental conditions of crystallization

Based on the degree of supersaturation in the initial stage of clinker formation, the growth environment of alites in clinker can be divided into three categories (21).

Category I: In general the dependence on supersaturation is much stronger for the nucleation process than for the crystal growth process. The nucleation process predominates over the growth process when the supersaturation is significantly high in the early stage of clinker formation. Heterogeneous nucleation seems predominant in clinker.¹⁴ The generation of a large number of nuclei leads to a rapid and wide decrease in supersaturation, which con-

tywności musi być ogrzewany bardzo szybko do wystarczająco wysokiej temperatury, aby drobne cząstki reaktywnego CaO i C₂S mogły ulec dyspersji i rozpuszczeniu, bez dalszego wzrostu ziarn, w stopie wypełniającym o małej lepkości i dużym napięciu powierzchniowym¹⁵. Bez któregośkolwiek z tych czynników rodzaj I zmienia się przechodząc w II lub w III, które są omówione poniżej. Ponieważ krystalizacja zachodzi przede wszystkim w wysokich temperaturach, główną powstającą fazą alitu jest normalnie M₃. M₁ zajmuje tylko jądra kryształów, o ile w ogóle występuje. Powstałe kryształy są tak małe, że wzrost ziarn Ostwalda staje się zauważalny czemu, ze względu na spadek zawartości składników domieszkowych, towarzyszy pojawienie się fazy T₂. W przypadku topionych klinkierów duże przechłodzenie powoduje przejście do tego rodzaju; powstają drobne kryształy ziarniste, podobne do występujących w normalnym klinkierze portlandzkim.

Tablica 2 / Table 2

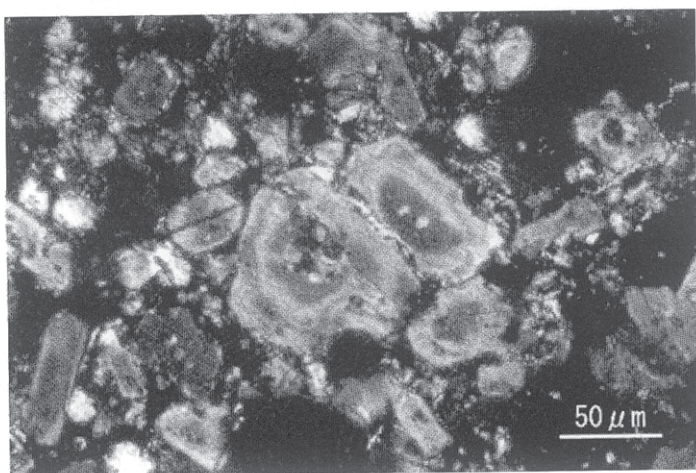
RODZAJE WZROSTU I POKRÓJ KRYSZTALICZNY ALITÓW
GROWTH MODES AND CRYSTALLINE TEXTURES OF ALITES

Tekstura Textures	Nietrwały wzrost Unstable growth	Trwały wzrost Growth stable
Morfologia Morphology	Nieregularna Irregular	Regularna (ściany) Regular (faceted)
Inkluzje Inclusions	Liczne Abundant	Rzadkie Scarce
Zawartość domieszek Impurity concentration	Duża High	Mała Low
Gotowe fazy Main constituent phase	M ₁	M ₃
Zawartość defektów Defect concentration	Duża High	Mała Low

Rodzaj II: W przypadku tego rodzaju przeważa proces wzrostu nad zarodkowaniem i wzrost kryształów jest nietrwały. Ze spadkiem początkowego przesylenia powstaje takie otoczenie rosnących kryształów, w którym szybkość zarodkowania znacznie maleje podczas gdy szybkość wzrostu utrzymuje się bardzo duża w odniesieniu do poszczególnych kryształów. Rosnąca lepkość stopu także zmniejsza szybkość zarodkowania, zmniejszając dyfuzję CaO. Z przedłużaniem się wzrostu rozwijają się duże kryształy, zachowując swoje nieregularne formy zewnętrzne (rysunek 1.17 (B) (C)). W przypadku długiego podgrzewania poniżej temperatury powstawania stopu, nawet bardzo reaktywny zestaw surowcowy daje ten rodzaj wzrostu kryształów, niezależnie od późniejszego szybkiego wzrostu temperatury (rysunek 1.18) (22). Jest to związane z rekrytalizacją i wzrostem ziarn CaO i C₂S, reagentów w późniejszym procesie powstawania alitu. Ze spadkiem przesylenia w późniejszej fazie klinkieryzacji wzrost kryształów jest trwały i wykształcają się ściany. W przypadku topionego klinkieru ten rodzaj występuje gdy przechłodzenie ΔT jest małe. Powstałe kryształy są duże i płaskie na (0001) oraz występuje często zmienność morfologiczna, jak to opisano w punkcie 1.2. T₂ wykazuje tendencję do występowania w przypadku małych ΔT (rysunek 1.13 (B)).

siderably lowers the growth rate of individual crystals nucleated. In consequence each crystal is small in size and grown stably with distinct facets and scarce inclusions (Fig.1.17(A)). To attain such a high degree of initial supersaturation a raw mix of high reactivity must be heated extremely quickly up to sufficiently high temperatures so that fine reactive CaO and C₂S particles may disperse and dissolve, without further grain growth, into the interstitial liquid of low viscosity and high surface tension.¹⁵ Without any one of those requisites the category changes either to II or to III mentioned below. Since the crystallization occurs mostly at elevated temperatures, the main constituent phase of alites is normally M₃. M₁ is observed only in the core of the crystals, if any. The crystals produced are so small in size that the grain growth by Ostwald ripening becomes noticeable with time, which, because of the decrease in impurity concentration, is often associated with the occurrence of T₂. With fused clinkers large supercooling leads to this category; the crystals produced are small and granular like those in normal Portland cement clinker.

Category II: In this category the growth process predominates over the nucleation process and the crystals grow unstably. With decreasing initial supersaturation there appears such crystal growth environment in which the nucleation rate decreases remarkably while the growth rate is kept significantly high for individual crystals nucleated. The viscosity increase of the liquid also lowers the rate of nucleation by decelerating CaO diffusion. With duration of unstable growth the crystals develop to large sizes retaining their irregular external forms (Fig.1.17(B)(C)). When preheated long below the liquid formation temperature, even a raw mix of high reactivity gives this category of crystal growth despite the following rapid heating up to elevated temperatures (Fig.1.18) (22). This is due to the recrystallization and grain growth of CaO and C₂S, the solutes in the subsequent alite formation reaction. With a decrease in supersaturation in the later stage of clinkering the crystals grow stably with facets partially formed on the peripheries. In fused clinker this category appears when supercooling ΔT is small. The crystals produced are large and flat on (0001) and morpho-



Rys. 1.16. Okresowo powtarzające się strefy M₁ i M₃ w alitach klinkierów przemysłowych

Fig. 1.16. Rhythmic zoning of M₁ and M₃ in alites in works cement clinker

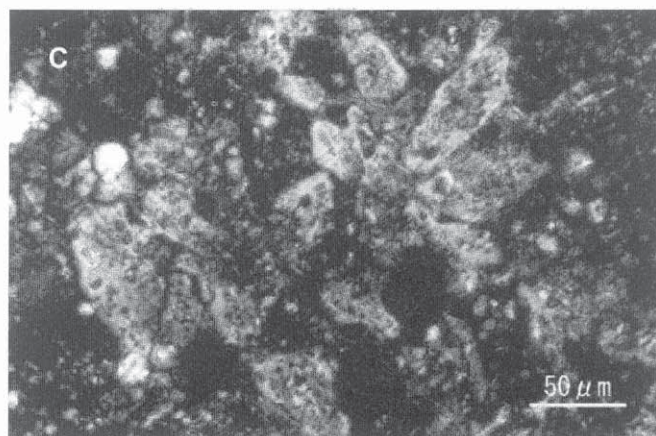
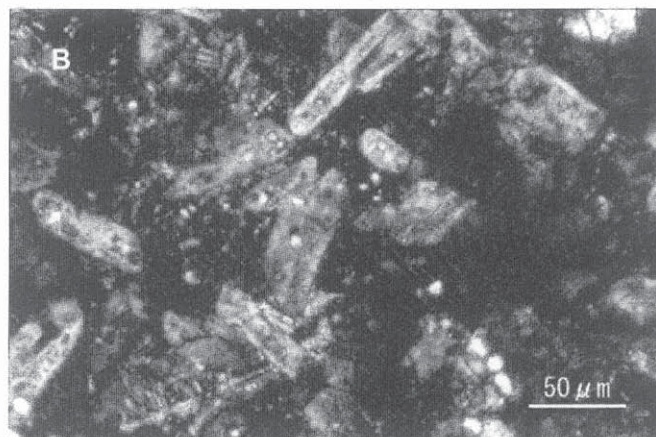
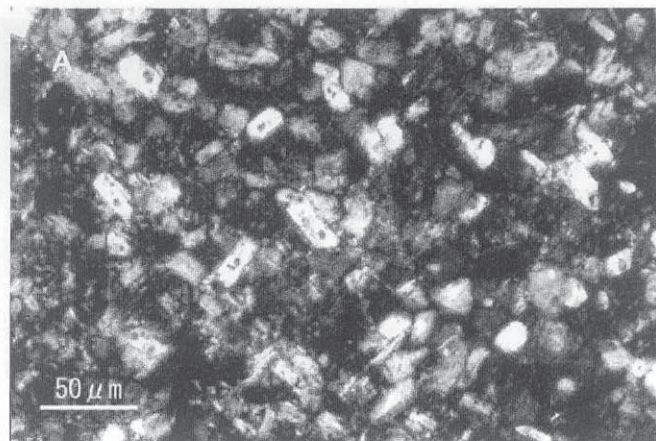
Rodzaj III: Gdy przesylenie utrzymuje się na niskim poziomie w okresie powstawania klinkieru, tak szybkość zarodkowania jak i wzrostu pozostają na niskim poziomie. Takie otoczenie wzrostu występuje gdy zestaw surowcowy ma małą zdolność do klinkieryzacji, lub jest podgrzewany powoli do maksymalnej temperatury wypalania. Jest to typowy przypadek w przemysłowej produkcji klinkieru portlandzkiego, szczególnie w fabrykach stosujących mokrą metodę wytwarzania cementu. Kryształy rozwijają się w warunkach trwałego wzrostu i wykazują dobrze wykształcone ściany i nieliczne inkluzje. Wymiary kryształów różnią się znacznie, zależnie od wielkości cząstek w otoczeniu powstającego alitu, co jest określone stopniem rozdrobnienia wyjściowego zestawu surowcowego, średnim czasem, który upłynie do zarodkowania i zasięgiem dyfuzji CaO. Wzrost ziarn w wyniku mechanizmu dojrzewania Ostwalda nie może być pomijany gdy powstają liczne, drobne kryształy w fazie początkowej.

W późniejszym etapie powstawania klinkieru powstają zarodki w nowych ośrodkach krystalizacji i wzrastają według każdego z podanych rodzajów jednak z małą szybkością. Wzrastając trwale od samego początku, przy małym stopniu przesylenia, mają bardzo dobrze wykształcone ściany i w badaniach mikroskopowych są gładkie, bez inkluzji.

Pokrój kryształów alitu nie jest w żadnym przypadku jednolity nawet w jednej próbce klinkieru. Rodzaj krystalizacji alitu zmienia się nie tylko zależnie od fizycznej i chemicznej niejednorodności wyjściowego zestawu surowcowego, lecz także w wyniku zmieniających się lokalnie warunków prażenia w piecu (patrz: Część 3, punkt 7.1. Proces klinkieryzacji). Nawet starannie przygotowany w laboratorium zestaw surowcowy nie jest wolny od gradientu temperatury i parowania lotnych składników z powierzchni w trakcie ogrzewania. Z tego względu powstają znaczne różnice tekstury pomiędzy zewnętrznym i wewnętrznym obszarem ziarn klinkieru.

1.5.2. Tekstura i składniki uboczne

Składniki inne niż CaO, SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃, a więc cztery główne składniki klinkieru, są nazywane składnikami ubocznymi. Pochodzą one z surowców i paliw. Oprócz MgO, Na₂O, K₂O, SO₃, TiO₂, P₂O₅ i Mn₂O₃ zwykle spotykanych w klinkierze, są pewne składniki specjalnie dodawane do zestawu surowcowego (na przykład CaF₂). Pewne nietypowe składniki zostają wprowadzone do klinkieru z rosnącym stosowaniem różnych odpadów przemysłowych i popiołów ze spalania odpadów miejskich, jako surowców do produkcji cementu. Z tych powodów duże znaczenie ma zrozumienie wpływu składników ubocznych na powstawanie klinkieru. Przechodzące głównie do stopu wypełniającego w podwyższonych temperaturach składniki uboczne zmieniają jego właściwości fizyczne takie jak lepkość, napięcie powierzchniowe i z tego względu wywierają duży wpływ na warunki otoczenia, w których zachodzi wzrost alitu i innych faz klinkierowych. Zmiana właściwości fizycznych stopu w klinkierze została wyjaśniona w oparciu o równowagę kwasowo-zasadową (patrz Część 3 Fizyczne właściwości stopu klinkierowego i składniki uboczne). Roztwory stałe składników ubocznych są tak-



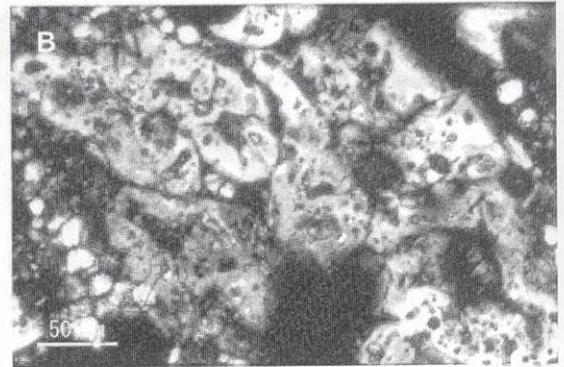
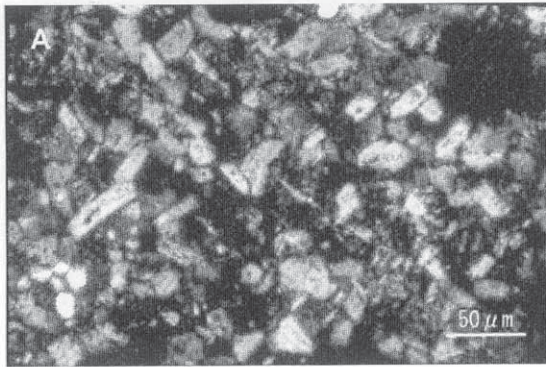
Rys. 1.17 Temperatury prażenia i rodzaj strąconego alitu. (A) Prażone w 1600°C 10 minut, Rodzaj I; (B) prażone w 1500°C 15 min, Rodzaj II; (C) prażone w 1400°C 30 min, Rodzaj II. Klinkierzy zawierające 0,6% MgO i 0,4% SO₃

Fig. 1.17. Firing temperatures and category of alite precipitation. (A) Fired at 1600°C for 10 min, Category I; (B) Fired at 1500°C for 15 min, Category II; (C) Fired at 1400°C for 30 min, Category III. Clinkers with 0.6% MgO and 0.4% SO₃

logical instabilities as described in 1.2 are often observed. T₂ tends to occur for small ΔT (Fig.1.13(B)).

Category III: When the supersaturation remains at a low level throughout the course of clinker formation, both nucleation and growth are kept low in rate. Such growth environment occurs when a raw mix is low in burnability or heated slowly up to maximum

że ważne gdyż mogą one zmienić skład fazowy i właściwości fizyczne faz klinkierowych. Z tego względu włączenie Na_2O do glinianów i MgO do ferytów zasługuje na specjalną uwagę (patrz Część 3 i 4).



Rys. 1.18 Wpływ wstępnego ogrzewania zestawu wzorcowego. (A) Prażenie w 1600°C przez 5 minut bez wstępnego ogrzewania, (B) prażenie w 1600°C przez 5 min po wstępnym ogrzewaniu w 1200°C przez 5 min. Klinkierzy zawierające 0,6% MgO i 0,4% SO_3

Fig.1.18 Effect of preliminary heating of raw mix. (A) Fired at 1600°C for 5 min without preliminary heating, (B) Fired at 1600°C for 5 min after preheating at 1200°C for 5 min. Clinkers with 0.6% MgO and 0.4% SO_3

Nie opracowano jeszcze jednolitych metod do oceny wpływu składników ubocznych, który zmienia się znacznie zależnie od ich zawartości i warunków procesu klinkieryzacji. Także wzajemne reakcje składników ubocznych muszą być wzięte pod uwagę. Wpływ najpopularniejszych składników ubocznych można określić następująco (23). Tlenki metali alkalicznych, Na_2O i K_2O , zwiększają lepkość i zmniejszają napięcie powierzchniowe stopu. Gdy ich zawartość jest duża zmniejsza się znacznie rozpuszczalność ziarn CaO i C_2S . Zmniejsza się szybkość zarodkowania i wzrostu kryształów i kryształy alitu wzrastają trwale z wykształconymi dobrze ścianami.

Tlenki metali ziem alkalicznych o mniejszej od CaO zasadowości wykazują wpływ przeciwny niż tlenki metali alkalicznych. MgO jest najbardziej typowy pod tym względem. W przypadku dużej zawartości MgO duża szybkość początkowa zarodkowania powoduje powstanie dużej ilości małych kryształów złożonymi z fazy M_3 , z wykształconymi ścianami. Z rosnącą zawartością MgO w klinkierze jego stężenie w alicie wzrasta proporcjonalnie podczas gdy zawartość Al_2O_3 i Fe_2O_3 utrzymuje się prawie na stałym poziomie (24). Podobny wpływ wykazuje ZnO , jednak słabszy od MgO ¹⁶. Nie wykazują określonego wpływu SrO i BaO .

Tlenki P_2O_5 i SO_3 , zawierające orbitale – p zmniejszają w znacznym stopniu zarówno lepkość jak i napięcie powierzchniowe fazy ciekłej. W obecności znaczniejszej zawartości tych tlenków zmniejsza się szybkość zarodkowania, natomiast szybkość wzrostu pozostaje stosunkowo duża, dla każdego kryształu. Powstałe kryształy są duże z licznymi inkluzjami substancji wypełniającej w jądrze, wskazującymi na nietrwały wzrost. Przeważa faza M_1 (rysunek 1.20). Z wzrostem SO_3 w klinkierze zawartość Al i Fe w alicie wzrasta, szczególnie dotyczy to Al co powoduje wzrost stosunku Al/Fe (24).¹⁷ Przypuszczalnie efekt kinetyczny w rozmieszczeniu domieszek wpływa na wzrost zawartości Al i Fe . W przypadku P_2O_5 podstawianie $2\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{5+} + \text{Me}^{3+}$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Fe}$) może także sprzyjać wzrostowi zawartości Al i Fe (25). Siarka jest wykrywalna w małych ilościach i z tego powodu nie jest jasne czy wpływa ona na występowanie fazy M_1 w temperaturze otoczenia.¹⁸ MgO i SO_3 wywierają przeciwny efekt na wielkość kryształów alitu i ich skład fazowy (26). Na rysunku 1.19 pokazano, że MgO i SO_3

firing temperatures. This is usually the case with normal Portland cement clinker manufacturing in plants, particularly in the wet process. The crystals are grown stably with well developed facets and scarce inclusions. The crystal size varies widely depending on the size of growth environment, which is determined by the fineness of starting raw materials, average waiting time for nucleation and diffusion radius of CaO . The grain growth by Ostwald ripening cannot be ignored when fine crystals are formed in abundance in the initial stage.

Toward the late stage of clinker formation new crystallization centers are nucleated and grown in each category though low in frequency. Grown stably from the very beginning under low degree of supersaturation, they are very well faceted and appear smooth without inclusions under the microscope.

The crystalline textures of alites are by no means uniform even within a single clinker. The category of alite crystallization changes according not only to the physical and chemical inhomogeneity of the original raw mix but also to the uneven raw mix movement and locally variable firing conditions in the kiln (Refer to 7.1 Clinkering Process). A raw mix, even if carefully prepared in laboratory, cannot be free from temperature gradient and evaporation of volatile components from the surface during heating. A marked difference in textures thus arises between the inner and outer parts of clinkers.

1.5.3. Fine textures and minor components

Those components other than CaO , SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 , the four major constituents of clinker, are called minor components. They come from raw materials and fuels. Besides MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , TiO_2 , P_2O_5 and Mn_2O_3 commonly found in clinker, there are some intentionally added to raw mix (e.g., CaF_2). Diverse unusual components have come to be brought into clinker with increasing use of a variety of industrial wastes and incineration ash of urban garbage as resources in cement production. Therefore, it is so much more important to comprehend the influence of minor components on clinker formation.

sprzyjają występowaniu faz odpowiednio M_3 i M_1 (24).

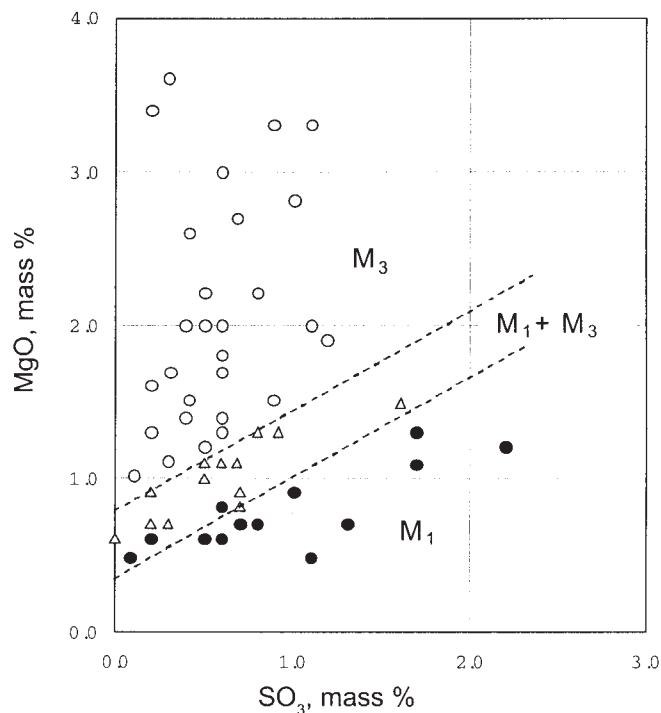
Siarczany alkaliów, które ulegają całkowitemu rozpuszczeniu w fazie ciekłej w przypadku małej zawartości, natomiast przy większym stężeniu powodują likwację stopu. K_2SO_4 wywołuje likwację przy znacznie mniejszym stężeniu niż Na_2SO_4 . Kropelki bogate w siarczany alkaliów krystalizują w trakcie gwałtownego chłodzenia. Gdy kropelki wzrastają powyżej pewnej krytycznej wielkości zachodzi makroskopowe rozdzielanie i K_2SO_4 o mniejszej gęstości tworzy po rozdzielaniu warstwy na powierzchni stopu (27). MgO zwiększa skutecznie napięcie powierzchniowe stopu i zmniejsza rozdzielanie faz, zwiększając rozpuszczalność siarczanów alkaliów w stopie. Likwacja ulega zahamowaniu gdy zawartość MgO jest duża (28).

Halogenki mają dużą zdolność zmniejszania lepkości stopu. F^- i Cl^- o mniejszej polaryzowalności niż O^{2-} opuszczają obszar koordynacyjny Si^{4+} , Al^{3+} i Fe^{3+} przesuwając się w kierunku Ca^{2+} , Na^+ i K^+ i sprzyjają niejednorodności struktury stopu.¹⁹ W przypadku równoczesnej obecności alkaliów mała ilość halogenków (0,3–0,5% mas.) wywołuje likwację. CaO jest dobrze rozpuszczalny w stopie bogatym w halogenki. Likwacja występująca z tego powodu sprzyja powstawaniu alitu. Stwierdzono, że procesowi klinieryzacji w znacznie niższych temperaturach sprzyja stosowanie bogatego w chlor popiołu ze spalania odpadów miejskich, jako surowca wyjściowego (29).

Pierwiastki uzupełniające poziom d, o właściwościach amfoterycznych, wykazują podobny wpływ do pierwiastków o poziomach walencyjnych s i p, zgodnie z ich stopniem utlenienia w stopie (rysunek 1.21).²⁰ W przypadku równowagi redox wykazują one wpływ pośredni zgodnie z ich średnim stopniem utlenienia. Dwuwartościowe Ni i Mn wykazują podobny wpływ do pierwiastków z elektronami walencyjnymi s. Dwuwartościowe Fe zmniejsza lepkość stopu i podstawia wyłączenie Ca w strukturze alitu. Wielowartościowe pierwiastki z orbitalami d sprzyjają występowaniu alitu M_1 , o dużych wymiarach.

1.5.3. Dojrzewanie Ostwalda

Dojrzewanie Ostwalda zmienia pokrój kryształów alitu po procesie krystalizacji (6, 30). Przesycenie „rozpuszczalnika” w stosunku do alitu w równowadze z jego kryształami wzrasta wykładniczo ze spadkiem wielkości tych kryształów. Ta zależność jest określana jako równanie Ostwalda – Freundlicha²¹. Ze względu na duże lokalne wahania warunków wzrostu kryształy alitu utworzone pierwotnie w klinkierze mają oczywiście duży rozrzut wymiarów. Ze spadkiem przesycenia stopu w późniejszej fazie klinieryzacji, kryształy mniejsze niż równowagowe rozpuszczają się w stopie i przyczyniają się do wzrostu sąsiednich, większych kryształów. Mechanizm rozpuszczania i wzrostu zachodzi przy wzroście temperatury i spadku lepkości stopu. Im mniejsze są początkowo utworzone kryształy tym większy jest wpływ dojrzewania Ostwalda w klinkierze. Kryształy wzrastają osiągając znaczną grubość na płaszczyźnie podstawowej i ich morfologia zmienia się z cienkich płytek w kierunku ziarnistych. Część kryształów utworzonych w wy-



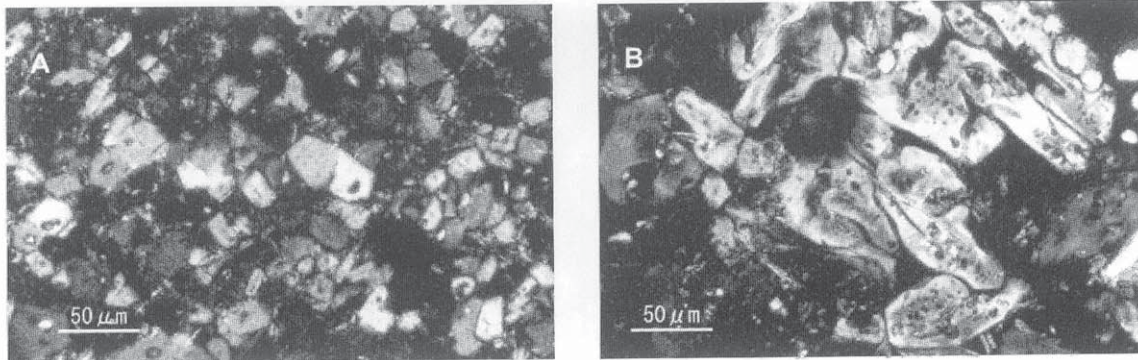
Rys. 1.19. Przeciwny wpływ MgO i SO_3 na skład fazowy alitów w przemysłowych klinkierach

Fig. 1.19. Antagonistic effect of MgO and SO_3 on the constituent phase of alites in production cement clinkers

Taken up mostly into the interstitial liquid at elevated temperatures, minor components modify its physical properties such as viscosity and surface tension and thus exert significant influence on the environmental conditions of crystal growth of alite and other clinker minerals. The physical property change of the interstitial liquid in clinker has been explained from the viewpoint of the acid-base equilibrium in the liquid structure (Refer to 5.1 Physical Properties of Clinker Liquid and Minor Components). The solid solution of minor components is also important in that they can modify the phase states and physical properties of the clinker minerals. In this respect incorporation of Na_2O in aluminates and of MgO in ferrites is worthy of special mention (Refer to Chapters 3 and 4).

No unequivocal method has been established yet for evaluating the effect of minor components, which changes diversely depending on the concentration and the processing conditions of clinker. Also the interaction between minor components must be taken into account. The following outlines the effect of some representative minor components (23). Alkali metal oxides, Na_2O and K_2O , increase the viscosity and decrease the surface tension of the liquid phase. When they exist in high concentration, the dissolution of CaO and C_2S grains is depressed to a considerable degree. Both nucleation and growth decrease in rate and large alite crystals are grown stably with distinct facets.

Alkaline earth metal oxides lower in basicity than CaO are contrary in effect to alkali metal oxides. MgO is most representative in this respect. In the presence of MgO in high concentration the initial high rate of nucleation gives rise to a large number of small faceted crystals consisting of M_3 . With increasing MgO content in clinker the MgO concentration in alites increases proportionally



Rys. 1.20. Wpływ SO_3 na pokrój krystaliczny alitów. (A) Klinkier bez SO_3 , Rodzaj I; (B) klinkier z 1% SO_3 , Rodzaj II. Oba prażone w 1600°C przez 10 min

Fig. 1.20. Effect of SO_3 on the crystalline textures of alites. (A) Clinker without SO_3 , Category I; (B) Clinker with 1.0% of SO_3 , Category II. Both fired at 1600°C for 10 min

niku mechanizmu dojrzewania Ostwalda jest wyraźnie uboższa w Al i Fe i składa się zwykle z faz M_3 lub T_2 . T_2 może być łatwo odróżniona od M_3 ze względu na niską dwójmnożność i charakterystyczne zbliżniaczenia płytkowe (rysunek 1.13 (A)). Dojrzewanie Ostwalda wydaje się typowe w okresie wzrostu temperatury, jak również podczas przetrzymywania w najwyższej temperaturze wypalania. Rozrost ziarn według tego mechanizmu jest częściej spotykany w przypadku belitu (patrz Część 2, punkt 2.2. Powstawanie klasterów z ziarn kwarcu).

1.6. Inne charakterystyczne tekstury

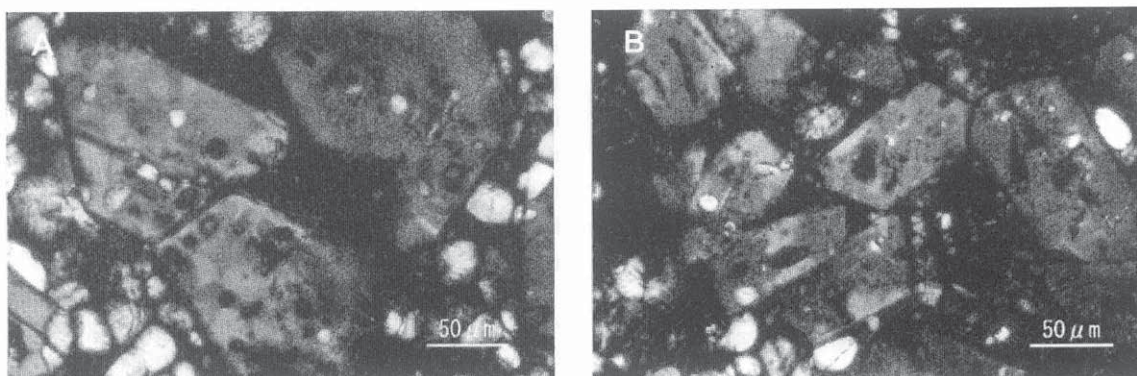
Mikropęknięcia kryształów alitu w klinkierze, zwane mineralogicznie rozpadem występują zwykle równoległe do płaszczyzny podstawowej (0001)²². Rozpad, w odróżnieniu od łupliwości, ma charakter zewnętrzny i jest wywołany przez siły zewnętrzne występujące po krystalizacji. Naprężenia rozciągające, które wywołują podział, związane są z dużym skurczem objętościowym spowodowanym krystalizacją otaczającego stopu wypełniającego, w szczególności ze strącaniem ferrytów, o dużej gęstości (31). Mały moduł Younga kryształów alitu w podwyższonych temperaturach także sprzyja wystąpieniu rozpadu. Aby wywołać duże naprężenie rozciągające krystalizacja musi się zakończyć w bardzo krótkim czasie.

Doświadczalnie rozpad był często obserwowany w przypadku

while the concentration of Al_2O_3 and Fe_2O_3 is kept almost constant (24). Though similar in effect, ZnO is inferior to MgO .¹⁶ No appreciable effect can be recognized with SrO and BaO .

P_2O_5 and SO_3 , oxides of p-block elements, decrease both the viscosity and the surface tension of the liquid phase to a considerable extent. In the presence of those oxides in quantity the rate of nucleation is depressed while the rate of growth remains relatively high throughout for each crystal nucleated. The crystals produced are large in size and featured by numerous liquid inclusions in the core, indicative of unstable growth. M_1 is predominant as the constituent phase (Fig. 1.20). With increasing SO_3 in clinker alites become richer in Al and Fe, particularly in Al, with a resultant increase in Al/Fe ratio (24).¹⁷ Presumably the kinetic effect in impurity distribution contributes to the increase in the Al and Fe concentration. As for P_2O_5 , concurrent replacement of $2\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{5+} + \text{Me}^{3+}$ (Me: Al, Fe) may also favor the increment of Al and Fe concentration (25). Sulfur is detectable in a small amount, though it is not clear if it contributes to the occurrence of M_1 at ambient temperature.¹⁸ MgO and SO_3 are contrary to each other in their effect on the size and the phase constitution of alites (26). Figure 1.19 shows that MgO and SO_3 act in favor of the occurrence of M_3 and M_1 , respectively (24).

Alkali sulfates, which completely dissolve in the liquid phase when small in amount, lead to liquid phase separation if present in quan-

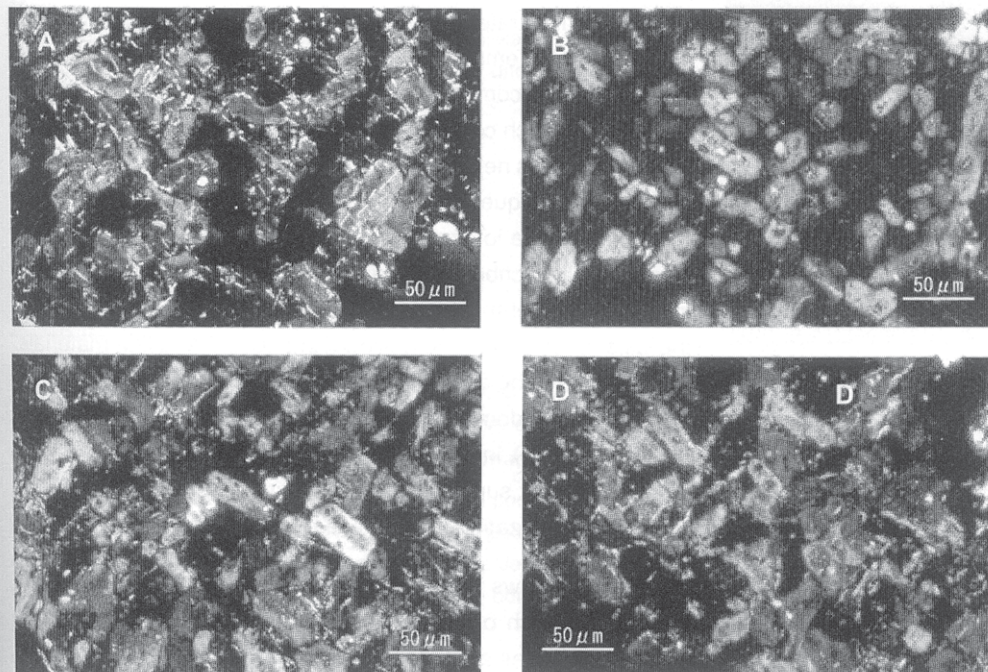


Rys. 1.21. Wpływ składników ubocznych w postaci pierwiastków z orbitalami p i d. (A) B_2O_3 1,0% masowe, (B) MoO_3 2,0% masowe. Rodzaj tekstury klinkieru bez domieszek patrz rysunek 1.15 (A)

Fig. 1.21. Effect of minor addition of p- and d-block elements. (A) B_2O_3 1.0 mass%, (B) MoO_3 2.0 mass%. As for clinker textures without additives refer to Fig. 1.15 (A)

gwałtownego chłodzenia klinkieru w powietrzu od temperatury wyższej niż temperatura krzepnięcia stopu wypełniającego (rysunek 1. 22 (A)). Gdy zamrażanie przebiega w wodzie stop wypełniający zostaje przekształcony w szkło o małej gęstości, bez skurczu objętościowego wystarczającego do wywołania rozpadu (rysunek 1. 22 (B)). W przypadku wolnego chłodzenia naprężenia rozciągające mogą ulegać relaksacji poprzez zmianę tekstury podczas krystalizacji z niewielkim rozpadem (rysunek 1. 22 (C)). Na rysunku 1.23 pokazano krystalizację stopu wypełniającego na diagramie T-T-T (temperatura, czas, transformacja). Krystalizacja jest zakończona w ciągu najkrótszego czasu gdy chłodzenie przebiega wzdłuż krzywej 2, która odpowiada chłodzeniu w powietrzu. Krzywa 1, która nie przecina ani początkowej ani końcowej krzywej, odpowiada zamrażaniu w wodzie i daje szkło. Krzywa 3 jest przykładem małej szybkości krystalizacji. Przyczyny rozpadu były dawniej przypisywane anizotropii skurczu podczas chłodzenia, to jest różnicy współczynnika rozszerzalności cieplnej kryształów alitu i otaczającej je substancji wypełniającej. Jednak, po całkowitej krystalizacji stopu wypełniającego rozpad można rzadko obserwować, nawet jeżeli klinkier jest gwałtownie chłodzony w wodzie (rysunek 1. 22 (C) (D)). Przenikanie stopu wypełniającego do mikropęknięć, chociaż nietypowe, przemawia za tym, że rozpad powstaje równocześnie z krystalizacją stopu klinkierowego.

Na rysunku 1.24 pokazano koalescencję kryształów alitu takiej samej orientacji. Każdy z kryształów tworzących skupienie ma bardzo podobną teksturę i przypuszczalnie powstał z zarodków i wzrastał niezależnie i niemal równocześnie. Składająca się z takich etapów jak translacja, obrót i ustawianie obok siebie, koalescencja zazwyczaj występuje w stopie o małej lepkości i napięciu



Rys. 1.22. Rodzaje chłodzenia i podział. (A) Gwałtowne chłodzenie w powietrzu od 1340°C, (B) gwałtowne chłodzenie w wodzie od 1340°C, (C) gwałtowne chłodzenie w wodzie od 1240°C po chłodzeniu z szybkością 10°C/min od 1340°C, (D) gwałtowne chłodzenie w powietrzu od 1240°C

Fig. 1.22. Cooling modes and parting. (A) Quenching in air at 1340°C, (B) Quenching in water at 1340°C, (C) Quenching in water at 1240°C after cooling at 10°C/min from 1340°C, (D) Quenching in air at 1240°C

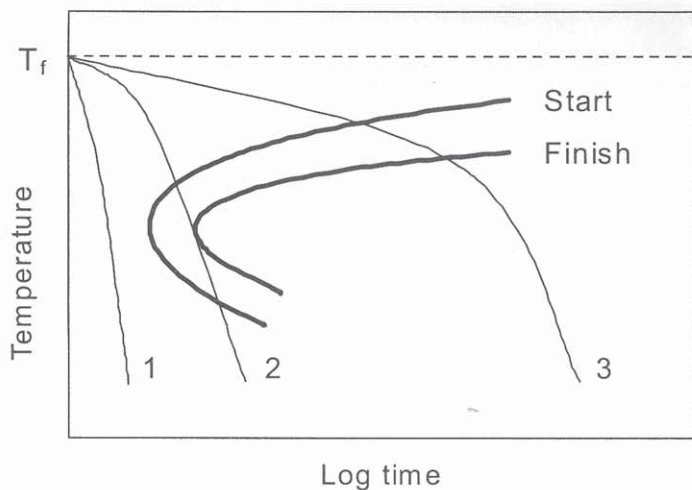
ty. K_2SO_4 causes the phase separation at much lower concentration than Na_2SO_4 . The droplets rich in alkali sulfates are crystallized on quenching. When the droplets grow beyond a certain critical size, macroscopic phase separation occurs and low density K_2SO_4 comes to be separated in layers on the liquid surface (27). MgO increases effectively the surface tension of the liquid and depresses the phase separation by enhancing the solubility of alkali sulfates in the liquid. The phase separation is completely blocked when MgO is present in high concentration (28).

Halogens have great capability of reducing the viscosity of the liquid phase. F^- and Cl^- , less polarizable than O^{2-} , move from the coordination spheres of Si^{4+} , Al^{3+} and Fe^{3+} toward those of Ca^{2+} , Na^+ and K^+ and thus promote the inhomogeneity of the liquid structure.¹⁹ In the coexistence of alkalis a small amount of halogens (0.3–0.5 mass%) suffices the phase separation. CaO is highly soluble in the liquid phase rich in halogens. The phase separation, therefore, encourages the formation of alites. It has been reported that the clinkering reaction is promoted at much lower temperatures when incineration ash of urban garbage rich in chlorine is used as a starting raw material (29).

The d-block elements, amphoteric in character, are similar in effect to s- or p-block elements according to their oxidation state in the liquid (Fig.1.21).²⁰ When in redox equilibrium, they show an intermediate effect according to their average oxidation number. Divalent Ni and Mn are similar in effect to the s-block elements. Divalent Fe reduces the liquid viscosity and replaces selectively the Ca-sites in the alite structure. Multivalent d-elements favor the occurrence of large sized M_1 -alites.

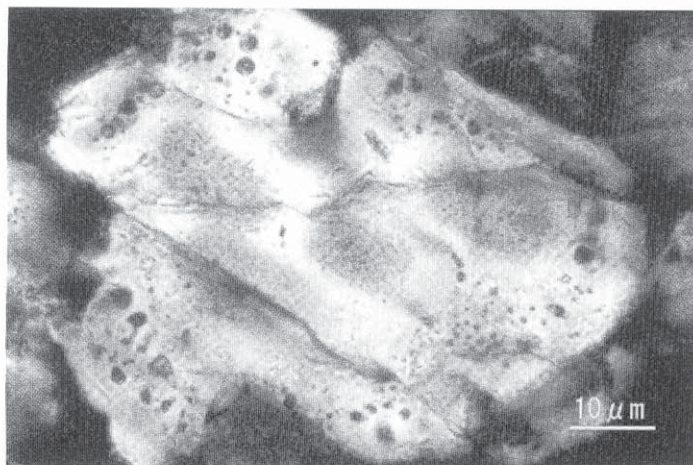
1.5.4. Ostwald ripening

Ostwald ripening modifies the crystalline textures of alites after crystallization (6, 30). The solute concentration of the liquid in equilibrium with a crystal increases exponentially with decreasing crystal size. This relation is formulated as the Ostwald-Freundlich equation.²¹ Because of the wide local variation in growth environment, the alite crystals primarily formed in clinker necessarily have a wide range of size distribution. With decreasing solute concentration toward the later stage of clinkering those crystals smaller than the equilibrium size dissolve into the liquid and precipitate on the larger neighboring crystals. This dissolution and precipitation mechanism becomes active with rise in temperature and decrease in liquid viscosity. The finer are the crystals initially formed, the more prevalent becomes the Ostwald ripening in clinker. The



Rys. 1.23. Diagram T-T-T pokazujący zależność krystalizacji od szybkości chłodzenia (T_f punkt krzepnięcia)

Fig. 1.23. T-T-T diagram illustrating the relation between cooling rate and crystallization (T_f : freezing point)



Rys. 1.24. Zrosnięte kryształy alitu o tej samej orientacji. Klinkier przemysłowy

Fig. 1.24. Alite crystals united in the same orientation. Works clinker

powierzchniowym. Koalescencja jest często spotykana w klinkierze bogatym w SO_3 , który jest wypalany w podwyższonych temperaturach. Siłą napędową koalescencji jest zmniejszenie energii powierzchniowej.

Literatura / References

1. M. Bigaré, A. Guinier, C. Mazieres, M. Regourd, N. Yannaquis: Polymorphism of Tricalcium Silicate and Its Solid Solution, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50[11] 609-619 (1967); A. Guinier, M. Regourd: Structure of Portland Cement Minerals, *Proc. 5th Int. Conf. Chem. Cement*, Vol.1, pp.1-14, Tokyo, 1968.
2. I. Maki, S. Chromý: Microscopic Study on the Polymorphism of Ca_3SiO_5 , *Cem. Concr. Res.*, 8[4] 407-414 (1978).
3. I. Maki, T. Ogiwara, S. Chromý: Differential Thermal Analysis of Portland Cement Clinker and Phase Constitution of Alite, *II Cemento*, 78[2] 53-60(1981).
4. I. Maki, S. Chromý: Characterization of the Alite Phase in Portland Cement Clinker by Microscopy, *II Cemento*, 247-252 (1978).

crystals grow thick on the basal plane and the morphology changes from thin platy to massive. Part of the crystals formed by the Ostwald ripening mechanism is definitely lower in Al and Fe concentration and usually made up of M_3 or T_2 . T_2 can easily be distinguished from M_3 by its low birefringence and the characteristic lamellar twinning (Fig.1.13(A)). The Ostwald ripening seems ordinary during the temperature rise as well as during residence at the highest firing temperature. The grain growth by this mechanism is more noticeable for belites (Refer to 2.2 Cluster Formation from Quartz Grains).

1.6. Other characteristic textures

Within alite crystals in clinker microcracks, mineralogically named partings, are usually observed parallel to the basal plane (0001). Parting, unlike cleavage, is an extrinsic character introduced by the external force after crystallization. The tensile stress that leads to parting originates from large volume shrinkage with the crystallization of the surrounding interstitial liquid, in particular with the precipitation of high density ferrites (31). The low Young's moduli of alite crystals at elevated temperatures also favor the occurrence of parting. To produce large tensile stress the crystallization must be completed within a very short time.

Experimentally partings were most commonly observed when clinker was quenched in air from above the freezing point of the interstitial liquid (Fig.1.22(A)). When quenched in water, the interstitial liquid was transformed into a glass of low density without volume shrinkage enough to produce partings (Fig.1.22(B)). With slow cooling the tensile stress may have been relaxed by the textural change during crystallization with scarce partings (Fig.1.22(C)). Figure 1.23 illustrates the crystallization of the interstitial liquid by using a T-T-T (Temperature-Time-Transformation) diagram. The crystallization is complete within a least period of time for the cooling curve 2, which corresponds to the quenching in air. The curve 1, which crosses neither the starting nor the finishing curves, corresponds to the quenching in water and gives a glass. The curve 3 exemplifies the low rate of crystallization. The origin of parting was formerly ascribed to the anisotropy in shrinkage during cooling, i.e., the difference in thermal expansion coefficients between the alite crystals and the surrounding solid interstitial materials. However, after the complete crystallization of the interstitial liquid partings can seldom be seen even if clinker is quenched in water (Fig.1.22 (C)(D)). Invasion of the interstitial liquid into microcracks, though unusual, supports that the parting is formed concurrently with the crystallization of the liquid phase in clinker.

Figure 1.24 shows the coalescence of alite crystals in the same orientation. Each of the crystals constituting the cluster is very similar in textures and is supposed to have been nucleated and grown independently and almost simultaneously. Consisting of such steps as translation, rotation and juxtaposition, the coalescence tends to occur in the liquid of low viscosity and surface tension. The coalescence is frequently observed when clinker rich in SO_3 is fired long at elevated temperatures. The driving force for coalescence is the reduction of surface energy.

5. I. Maki, K. Kato: Phase Identification of Alite in Portland Cement Clinker, *Cem. Concr. Res.*, 12[1] 93-100 (1982).
6. I. Maki, H. Haba, S. Takahashi: Effect of Recrystallization on the Characters of Alite in Portland Cement Clinker, *Cem. Concr. Res.*, 13[5] 689-695(1983).
7. I. Maki: Growth Instability and Crystalline Textures of Alite in Cement Clinker, *Il Cemento*, 81[4] 165-174(1984).
8. I. Maki: Relationship of Processing Parameters to Clinker Properties; Influence of Minor Components, *Proc. 8th Int. Congr. Chem. Cement, Rio de Janeiro, 1986, Vol.1, pp.35-47 (Principal Paper)*.
9. I. Maki: Processing Conditions of Portland Cement Clinker As Viewed from the Fine Textures of the Constituent Minerals, *Ceramic Transactions, Vol.40, pp.3-17, Am. Ceram. Soc., 1994 (Presented at PAC RIM Meeting in Hawaii, Nov., 1993)*.
10. I. Maki, K. Nakagawa, K. Hiraiwa, T. Nonami: Characterization of Fluorine-Bearing Alite in Rapid-Hardening High Early Strength Cement Clinker Manufactured by Fusion, *Il Cemento*, 81[1] 3-12 (1984).
11. I. Maki, T. Tanioka: Morphology and Growth Environment of Alite in Fused Portland Cement Clinker, *Proc. 16th Int. Conf. Cement Microscopy, pp.113-124, Richmond, VA, USA, 1994*.
12. V. Johansen: Model for Reaction Between CaO Particles and Portland Cement Clinker, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56[9] 450-454 (1973).
13. V. Johansen, O.L. Jepsen: Ternary Diffusion in Cement Clinker at 1500?, *Cem. Concr. Res.*, 8[3] 301-310(1978).
14. Y. Oishi, A.R. Cooper, W.D. Kingery: Dissolution in Ceramic Systems: III. Boundary Layer Concentration Gradients, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48[2] 88-94 (1965).
15. I. Maki, K. Fukuda, S. Seki, T. Tanioka: Impurity Distribution during Crystal Growth of Alite in Portland Cement Clinker, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[9] 2082-85 (1991).
16. M. Kristmann: Portland Cement Clinker, Mineralogical and Chemical Investigations, Part II. Electron Microprobe Analysis, *Cem. Concr. Res.*, 8[1] 93-102 (1978).
17. E. Woermann, W. Eysel, Th. Hahn: Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat, 2. Bericht: Phasenbeziehungen in den Systemen CaO-MgO-SiO₂ und CaO-Al₂O₃-SiO₂, *Zement-Kalk-Gips*, 20[9] 385-391 (1967).
18. I. Maki: Phase Constitution of the Alite in Portland Cement Clinker from Modern Manufacturing Processes, *Il Cemento*, 76[4] 167-176 (1979).
19. E. Woermann, W. Eysel, Th. Hahn: Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat, 5. Bericht: Die Alitphase im Fünfstoffsystem CaO-MgO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ und im Zementklinker, *Zement- Kalk-Gips*, 22[9] 414-22 (1969).
20. I. Maki, S. Takahashi, M. Hattori, K. Fukuda: Impurity Distribution in Zoned Alite in Portland Clinker as determined by CMA, *Il Cemento*, 84[4] 351-358(1987).
21. I. Maki: Processing Conditions of Portland Clinker and Fine Textures of Alite, *Il Cemento*, 85[2] 89-100(1988).
22. I. Maki, T. Tanioka, Y. Imoto, H. Ohsato: Influence of Firing Modes on the Fine Textures of Alite in Portland Clinker, *Il Cemento*, 87[2] 71-78 (1990).
23. I. Maki, M. Hattori: Influence of Minor Components on the Fine Textures of Alite in Portland Clinker, *Il Cemento*, 86[2] 131-140 (1989).
24. I. Maki, K. Goto: Factors Influencing the Phase Constitution of Alite in Portland Cement Clinker, *Cem. Concr. Res.*, 12[3] 301-308 (1982).
25. S. Yokoyama, S. Nakano, Y. Tsuchida, I. Maki: Influence of P₂O₅ on Clinker Formation from Incinerated Ash of Urban Composite Wastes, *Cement Science and Concrete Technology, No.53, 146-151 (1999)*.
26. I. Maki, K. Fukuda, H. Yoshida, J. Kumaki: Effect of MgO and SO₃ on Impurity Concentration in Alite in Portland Cement Clinker, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[11] 3163-65(1992).
27. H.B. Arceo, F.P. Glasser: Fluxing Reactions of Sulphate and carbonate in Cement Clinkering. I. Systems CaSO₄-K₂SO₄ and K₂SO₄-CaCO₃, *Cem. Concr. Res.*, 20[6] 862-868 (1990).
28. A.P. Osokin, Y.R. Krivoborodov, E.N. Potapova: Modified Portland Cement (in Russian), p.66, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 1993.
29. S. Yokoyama, S. Nakano, Y. Tsuchida, I. Maki: Influence of Chlorine on Clinker Formation from Incinerated Ash of Urban Composite Wastes, *Cement Science and Concrete Technology No.53, 140-145 (1999)*.
30. I. Maki, S. Takahashi: Redistribution of Impurity during Recrystallization of Alite in Portland Cement Clinker, *Cem. Concr. Res.*, 14[3] 413-418 (1984).
31. I. Maki, S. Ito, T. Tanioka, Y. Ohno, K. Fukuda: Clinker Grindability and Textures of Alite and Belite, *Cem. Concr. Res.*, 23[5] 1078-84 (1993).

¹ C₃S jest termodynamicznie nietrwały poniżej 1250°C i rozkłada się na CaO i C₂S. Jednak szybkość rozpadu jest znikoma, chyba że C₃S ma dużą zawartość FeO. C₃S można praktycznie traktować jako trwałą fazę.

M₃ zidentyfikowano pierwszy raz mikroskopowo na podstawie nieciągłości struktur bliźniaczych i właściwości optycznych podczas podgrzewania. Jednoskośna struktura alitu opracowana przez Jeffery'a (1952) została potwierdzona w przypadku tej fazy. Pozostałe odmiany zostały wykryte za pomocą DTA i rentgenografii.

W strukturze C₃S tetraedry krzemianowe można podzielić na trzy rodzaje na podstawie ich orientacji w stosunku do romboedrycznej osi C.

(1) Te o ustalonej orientacji (U lub D)

(2) Te o braku uporządkowania w dwóch orientacjach U i D (U-D nieporządek)

(3) Te o nieporządku U-D-G (G jest nowym rodzajem orientacji różnym od U i D)

¹ C₃S is thermodynamically unstable below 1250°C and decomposes into CaO and C₂S. The decomposition rate, however, is negligible unless it contains FeO in high concentration. C₃S can be treated practically as a stable substance.

M₃ was first identified microscopically by the discontinuity in both twinning structures and optical properties during heating. The monoclinic structure of alite by Jeffery (1952) has been proved for this phase. The other six modifications have been identified by DTA and XRD.

In the C₃S structure the silicate tetrahedra are classified into the following three categories according to their orientations referred to the rhombohedral c-axis.

(1) those with fixed orientation (either U or D)

(2) those with disorder in two orientations U and D (U-D disorder)

(3) those with U-D-G disorder (G is a new type of orientation of neither U nor D).

Uważa się, że ich kombinacje powodują powstawanie różnych odmian C_3S . Dotychczas oznaczono struktury R , M_3 i T_1 .

² W próbkach cementu lub klinkieru ten efekt egzotermiczny jest pokryty endotermicznym efektem przemiany b w $a'L$ w belitach.

³ Dojrzewanie Ostwalda jest wzrostem kryształów w obecności stopu, niezależnie od jego ilości. Termin rekrytalizacja jest często mylony z dojrzewaniem Ostwalda. W ścisłym znaczeniu termin rekrytalizacja oznacza wzrost kryształów w stanie stałym, w nieobecności stopu.

⁴ Nazywany także wzrostem towarzyszącym. Na szorstkiej powierzchni o dużej gęstości przypadkowe cząsteczki ze stopu wypełniającego zostają włączone do kryształu na jego powierzchni co powoduje jednorodny wzrost powierzchni kryształu. Jego szybkość jest prawie równa maksymalnej szybkości wzrostu osiągniętej w danych warunkach otoczenia.

⁵ W wysokich temperaturach stopu wzrost kryształów jest bardzo szybki z włączaniem otaczającego stopu, co nazywamy nietrwałym wzrostem. W innym przypadku nazywamy go trwałym wzrostem.

⁶ Cząsteczki gazu odrzucone przez rosnący kryształ koncentrują się stopniowo blisko powierzchni rozdziału faza stała - ciecz. Po przekroczeniu pewnego krytycznego stężenia banieczki tworzą zarodki i rosną do wymiarów makroskopowych. Zostają one włączone do kryształu kiedy zostaną otoczone przez szybko postępującą powierzchnię rozdziału. Banieczki przyjmują kształt wydłużony kiedy ich szybkość wzrostu jest taka sama jak postępującej powierzchni rozdziału.

⁷ M_1 silniej reaguje z odczynnikiem trawiącym niż M_3 . Głębokość trawienia zmienia się znacznie z orientacją kryształu i powoduje różne barwy interferencyjne.

⁸ Klinkier ma teksturę porfirową z fenokryształami alitu w matrycy złożonej z alitu i glinianu wapniowego ($C_{12-x}A_7-xCaF_2$). Skład chemiczny jest następujący: SiO_2 16,68, Al_2O_3 17,75, CaO 61,73, MgO 0,32, CaF_2 3,55 (% masowych).

⁹ Występy powstają wężkowato na trwale wzrastającej granicy. Zwykle zwiększenie energii powierzchniowej powoduje zanik występow i granica wzrostu odzyskuje trwałość. Występy wzrastają dalej gdy stop na granicy rozdziału jest przechłodzony. Zaburzenia rozszerzają się na boki i wywołują struktury komórkowe z okresowymi szeregami występow na płaszczyźnie. Teoretyczne podstawy zostały omówione w teorii zakłóceń.

¹⁰ Pomiędzy C_r i C_∞ , które odpowiednio są stężeniem składników rozpuszczających się w stopie pozostającym w równowadze z ziarnami o promieniu r i ∞ ; spełniają one zależność $C_r = C_\infty \exp(F/r)$ gdzie F jest stałą. Stężenie składników rozpuszczających się wzrasta wykładniczo z malejącym wymiarem ziarna. Przesycenie jest przedstawione jako $(C_r - C_\infty)/C_\infty$.

¹¹ M_{1a} i M_{1b} na rysunku oryginalnym są zastąpione przez M_1 i M_3 zgodnie z wynikami późniejszych badań.

¹² Jeżeli chodzi o stężenie domieszek w stanie stałym i ciekłym pozostających w równowadze to można stosować wyrażenie $C_S/C_L = k_{eq}$, gdzie k_{eq} jest współczynnikiem równowagowego podziału. C_S i C_L można wyznaczyć z układu równowagowego. Gdy szybkość dyfuzji domieszek w stopie jest mała w porównaniu z szybkością postępu powierzchni rozdziału, domieszki odrzucone podczas wzrostu kryształów gromadzą się na granicy powierzchni rozdziału tworząc graniczną warstwę dyfuzyjną bogatą w domieszki (w przypadku gdy $k_{eq} < 1$). Założmy, że zależność równowagowego podziału leży pomiędzy $C_L' (> C_L)$ i $C_S' (> C_S)$, to wówczas $C_S' = k_{eq} C_L' = k_{eff} C_L$ z efektywnym współczynnikiem podziału k_{eff} większym niż równo-

Their combinations are considered to produce a variety of modifications of C_3S . Until now the structures of R , M_3 and T_1 have been determined.

² With cement or clinker samples this exothermic effect is swamped by the large endothermic effect of the b to $a'L$ transition of belites.

³ Ostwald ripening is the grain growth in the presence of liquid, irrespective of its quantity. The term recrystallization is often confused with Ostwald ripening. In a strict sense of the word recrystallization is the grain growth in the solid state in the absence of liquid.

⁴ Also called attached growth. On the rough surface of high kink density incident molecules from the environmental phase are incorporated into the crystal on the spot and make the crystal surface grow thick homogeneously. Its rate is nearly equal to the maximum growth rate to be reached under the given environmental conditions.

⁵ In the high temperature solution (HTS) growth such mode in which crystals grow at high rates with the entrapment of environmental liquid is called unstable growth. Otherwise it is called stable growth.

⁶ Gas molecules rejected from the growing crystal are gradually concentrated near the solid-liquid interface. Beyond a certain critical concentration bubbles are nucleated and grown to a macroscopic size. They are enclosed within the crystal when overtaken by the rapidly advancing interface. Bubbles are elongated when equal in growth rate to the advancing interface.

⁷ M_1 is more reactive with etchant than M_3 . The etching depth changes significantly with the crystal orientation and produces different interference colors.

⁸ The clinker texture is porphyritic with alite phenocrysts embedded in the groundmass of alites and calcium fluoro-aluminates ($C_{12-x}A_7-xCaF_2$). The chemical composition is: SiO_2 16.68, Al_2O_3 17.75, CaO 61.73, MgO 0.32, CaF_2 3.55 (mass%).

⁹ Protrusions or bumps are formed fortuitously on the stably growing front. Usually the increase of surface energy acts to extinguish the protrusion and the growing front recovers its stability. The protrusion continues to grow when the liquid in front is constitutionally supercooled. The perturbation spreads laterally and produces cellular structures with the periodic array of protrusions on the plane. The theoretical details have been dealt with by the perturbation theory.

¹⁰ Between C_r and C_∞ which are respectively the solute concentration of the liquids existing in equilibrium with grains of radius r and ∞ , there holds the relation $C_r = C_\infty \exp(F/r)$ with F as a constant. The solute concentration increases exponentially with decreasing grain size. The supersaturation is represented by $(C_r - C_\infty)/C_\infty$.

¹¹ M_{1a} and M_{1b} in the original figure are replaced by M_1 and M_3 according to the results of later studies.

¹² As regards the impurity concentration in solid and liquid existing in equilibrium a relation $C_S/C_L = k_{eq}$ holds with k_{eq} as equilibrium distribution coefficient. C_S and C_L are those as derived from the phase equilibrium diagram. When the diffusion rate of impurities in the bulk liquid is low as compared with the advancing rate of the interface, impurities rejected during crystal growth are accumulated in front of the interface to form a diffusion boundary layer high in impurity concentration (in the case of $k_{eq} < 1$). Suppose the equilibrium distribution relation holds between $C_L' (> C_L)$ and $C_S' (> C_S)$, then $C_S' = k_{eq} C_L' = k_{eff} C_L$ with the effective distribution coefficient k_{eff} larger than the equilibrium distribution coefficient k_{eq} .

wagowy współczynnik podziału k_{eq} .

¹³ Na podstawie szeregu doświadczeń ze stopem o wysokiej temperaturze i epitaksjalnym wzroście z fazy ciekłej kryształów w warunkach przemysłowych maksymalna szybkość wzrostu rzadko przekracza wartość $5 \cdot 10^{-8}$ m/s ($0,05 \mu\text{m/s}$) w przypadku wzrostu trwałego.

¹⁴ Szybkość jednorodnego zarodkowania jest wyrażona następująco: $I = K \exp(-\Delta G^*/kT)/\eta$

gdzie: K – stała, ΔG^* – energia swobodna zarodkowania, η – lepkość, k – stała Boltzmanna, T – temperatura absolutna. Wyrażenie na szybkość heterogenicznego zarodkowania można uzyskać zastępując ΔG^* przez $\phi \Delta G^*$, gdzie czynnik ϕ zmienia się od 0 do 1 zależnie od kąta styku θ , charakterystycznego dla powinowactwa zarodków do substratu.

¹⁵ Duże przesycenie dla C_3S zostaje osiągnięte gdy reaktywne o małej gęstości CaO i cząstki C_2S reagują ze stopem o małej lepkości i dużym napięciu powierzchniowym.

¹⁶ Zn może w znacznym stopniu zastąpić Ca w strukturze C_3S . Uzyskuje się wówczas serię odmian wysokotemperaturowych w temperaturze otoczenia, zależnie od zawartości Zn w roztworze stałym.

¹⁷ Zwiększenie zawartości SO_3 w zestawie surowcowym z 0,4 do 1,6% mas. zwiększa Al_2O_3 w alicie o 50%, a Fe_2O_3 o 20% (wygrzewanie izotermiczne w 1450°C).

¹⁸ Pierwiastki, które preferencyjnie zastępują Ca i Si w strukturze C_3S wydają się sprzyjać występowaniu odpowiednio M_3 i M_1 . Są potrzebne dalsze systematyczne badania, szczególnie opracowanie struktury fazy M_1 .

¹⁹ Rozdział faz w stopach krzemianowych i szkła został wyjaśniony przez teorię ekranowania Weyle'a, według której z rosnącą polaryzowalnością aniony mają większą zdolność do ekranowania wpływu kationów w obszarach koordynacyjnych.

²⁰ Duża zawartość Fe^{2+} ułatwia rozkład alitu.

²¹ Równanie to jest identyczne matematycznie z równaniem Gibbsa-Thomsona, podanym w przypisie 10.

²² W warunkach równowagi, kryształy utrzymują stosunek gęstości energii powierzchniowej (równoważnej napięciu powierzchniowemu) do odległości normalnej od punktu Wulffa wewnątrz kryształu taki sam dla wszystkich ścian kryształu (teoremat Wulffa). Zgodnie z tym teorematem płaszczyzna podstawowa alitu wykazuje minimum gęstości energii powierzchniowej i wiązanie chemiczne jest najsłabsze w kierunku prostopadłym do niej.

¹³ From a number of experiments on the high temperature solution (HTS) and liquid phase epitaxial (LPE) growth of industrial crystals the maximum growth rate seldom exceeds widely the value $5 \cdot 10^{-8}$ m/s (0.05 mm)/sec for the stable growth.

¹⁴ The rate of homogeneous nucleation is represented by $I = K \exp(-\Delta G^*/kT)/\eta$ (K : constant, ΔG^* : free energy of nucleation, η : viscosity, k : Boltzmann constant, T : absolute temperature). An expression for the rate of heterogeneous nucleation may be given by replacing ΔG^* with $\phi \Delta G^*$, where the factor ϕ varies between 0 and 1 depending on the contact angle θ , indicative of the affinity of the nuclei for the substrate.

¹⁵ High C_3S supersaturation is attainable when reactive low density CaO and C_2S particles interact with the liq-uid of low viscosity and high surface tension.

¹⁶ Zn can replace Ca in the C_3S structure to a considerable extent. A series of high temperature modifications is obtained at ambient temperature depending on the Zn concentration in solid solution.

¹⁷ Increment of SO_3 in the raw mix from 0.4 to 1.6 mass% increased Al_2O_3 in alites by 50% and Fe_2O_3 by 20% (isothermal firing at 1450°C).

¹⁸ The elements that preferably replace the Ca - and Si -sites in the C_3S structure seem to favor the occurrence of M_3 and M_1 , respectively. To make certain more systematic studies are required, especially the crystal structure determination of the M_1 phase.

¹⁹ The phase separation in the silicate melts and glass has been explained by the Weyle's screening theory, which states that with increasing polarizability anions are more capable of screening the effect of cations in the coordination spheres.

²⁰ The presence of Fe^{2+} in high concentration promotes the decomposition of alites.

²¹ This equation is mathematically the same as the Gibbs-Thomson relation in footnote 10.

²² With the equilibrium crystal form the ratio of the surface energy density (equivalent to surface tension) to the normal distance from the Wulff's point inside the crystal is the same for all the crystal faces (Wulff's theorem). According to this theorem, the basal plane of alites is minimum in surface energy density and the chemical bond is weakest in the direction perpendicular to it.