

Iwao Maki

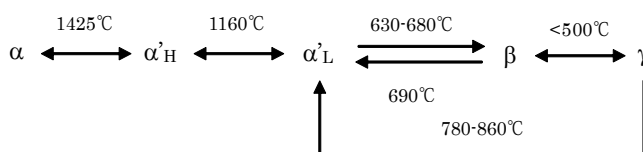
Powstawanie i mikrostruktura faz klinkieru cementu portlandzkiego. Część druga

Formation and microscopic textures of Portland cement clinker minerals. Part 2

2. Belit

2.1. Przemiany fazowe i mikrotekstura

Wykonano szereg badań poświęconych polimorfizmowi C_2S i jego roztworom stałym, także belitowi. Szereg przemian czystego C_2S jest następujący:

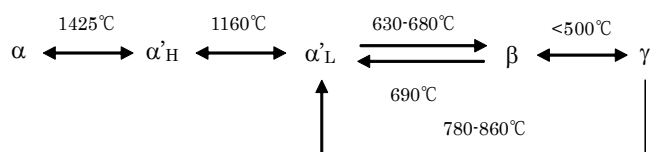


Sześć konfiguracji płytek bliźniaczych powstaje w wyniku przemiany α w α'_H . Każda płytka biegnie równolegle do $(010)_\alpha$ i przecina $(0001)_\alpha$ pod kątem $27 \pm 3^\circ$ co jest w dobrej zgodności z wartością $26,82^\circ$ wyprowadzoną matematycznie przy założeniu, że granice fazowe pomiędzy α i α'_H są w pełni koherentne (32). Ponieważ przemiana α w α'_H obejmuje zarodkowanie i proces wzrostu, należy oczekiwać, że te dwie fazy nakładają się na siebie tak aby zminimalizować energię odkształceń pomiędzy nimi; najlepsze dopasowanie wymiarowe sieci krystalicznych można otrzymać dla podanej wyżej orientacji. W świetle zależności symetrii pomiędzy tymi dwoma strukturami jest możliwych sześć rodzajów orientacji kryształów hybrydowych. W przypadku roztworów stałych C_2S ,

2. Belite

2.1. Phase transformation and fine textures

A number of studies have been made so far on the polymorphism of C_2S and its solid solutions or belites. The transition scheme for pure C_2S is summarized as follows.



Six sets of twinned lamellae are produced upon transition from α to α'_H . Each lamella runs parallel to $(010)_\alpha$ and intersects $(0001)_\alpha$ at an angle of $27 \pm 3^\circ$, which is in good agreement with 26.82° derived mathematically assuming that the phase boundaries between α and α'_H are completely coherent (32). Since the α to α'_H transition includes a nucleation and growth process, the two phases are expected to be juxtaposed so as to minimize the strain energy between them; the best dimensional fit in the crystal lattice can be obtained for the orientation mentioned above. In the light of the symmetrical relations between the two structures six options in the orientation are possible in the hybrid crystals.

zbliżonych do belitu w klinkierze cementu portlandzkiego, faza α'_H współistnieje równowagowo z fazą α w 1280°C i przemiana α w α'_H zachodzi z maksymalną szybkością około 1100°C. W przypadku zamrażania od temperatury przekraczającej 1280°C faza α występuje w przeważającej ilości w temperaturze otoczenia. Z malejącą szybkością chłodzenia zawartość fazy α'_H wzrasta i w końcu kryształy składają się całkowicie z tej fazy, która dalej ulega przemianie w fazę β przechodząc przez fazę α'_L . Energia aktywacji powstawania fazy α'_H zwiększa się ze wzrostem domieszek w roztworze stałym.

W przypadku znacznie wolniejszego chłodzenia zachodzi reakcja wtórnego topnienia w kryształach bezpośrednio po przemianie w fazę α'_H z wydzieleniem kropelek cieczy na granicach listewek. Odmieszany stop na dużą zawartość składników domieszkowych na przykład C_2S zawierający fosfor w roztworze stałym daje stop o większej od 70% zawartości Fe_2O_3 (33). Szybkość wtórnego topnienia zależy od właściwości fizycznych stopu i od temperatury. Stop dobrze zwilżający fazę stałą łatwo pokrywa płytki i powoduje rozpad struktury płytkowej. W miarę jak rozkład postępuje z powierzchni ziarna do jego wnętrza faza α'_H rozpuszcza się w otaczającym stopie i strąca się heterogenicznie na częściowo wtórnie stopionych pierwotnych ziarnach (rysunek 2.1.). Proces ten może postępować aż macierzyste kryształy zostaną całkowicie zastąpione przez kryształy nowej fazy α'_H , co powoduje jednokierunkowe prążkowanie i kolejną przemianę w fazę β (rysunek 2.2.) (34). Dobrze znany pokrój palczasty kryształów belitu występuje w początkowym stadium wtórnego topnienia.

2.2. Powstawanie klasterów z ziaren kwarcu

Z punktu widzenia zmian tekstury proces przemiany ziaren kwarcu w klaster belitu został podzielony na następujące trzy stadia (35).

Stadium 1: Powstaje warstwa małych kryształów belitu wokół ziarn kwarcu, która jest wynikiem reakcji najdrobniejszych składników zestawu surowcowego w obecności stopu wypełniającego {zewewnętrzne warstwy belitu, rysunek 2.3. (A)}. W wyniku znacznej dyfuzji CaO w kierunku ziaren kwarcu alit nie powstaje na kontakcie z zewnętrzną warstwą belitu aż dopiero gdy szybkość dyfuzji zostaje w znacznym stopniu zmniejszona. Tak długo jak postępuje przemiana ziaren kwarcu w skupienia belitu zachodzi stały wzrost grubości warstw, a ziarna belitu zwiększają swoje wymiary w wyniku starzenia Ostwalda. W wyniku dyfuzji alkaliów i CaO ziarna kwarcu ulegają początkowo przemianie zewnętrznej w cristobalit, a następnie w stop bogaty w SiO_2 . Ze stopu krystalizuje w tym stadium wollastonit w przypadku zamrażania (rysunek 2.3. (B)). Gdy skład stopu (stosunek CaO/SiO_2) osiąga pole pierwotnej krystalizacji C_2S , wydzielają się kryształy belitu wewnątrz zewnętrznych warstw (wewnętrzne warstwy belitu). Wzrastające w warunkach małego stopnia przesylenia kryształy są duże i mają pokrój wielościenny. Zawierają one mało domieszek i łatwo ulegają trawieniu. Powstawanie zbitych warstw wewnętrznych znacznie zmniejsza strumień CaO dyfundujących do jądra i spowalnia reakcję przemiany. W tym stadium powstaje alit na kontakcie z zewnętrznymi

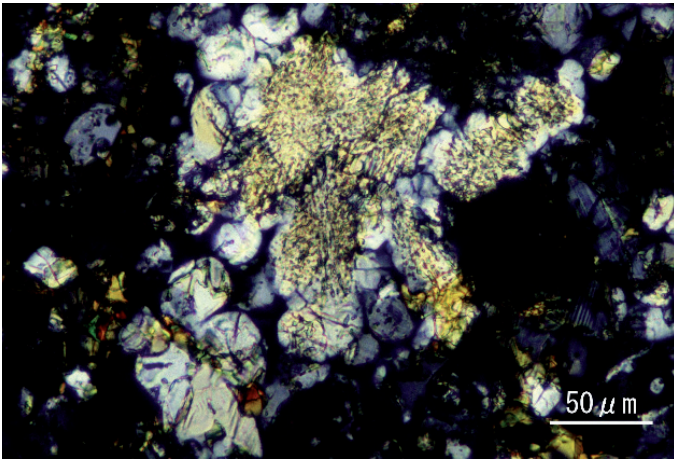
With C_2S solid solutions, analogous in chemical composition to belites in Portland cement clinker, the α'_H phase exists in equilibrium with the α phase at 1280°C and the α to α'_H transition occurs at a maximum rate at around 1100°C. On quenching from above 1280°C the α phase occurs predominantly at ambient temperature. With decreasing cooling rate the α'_H phase increases in ratio and finally the crystals are composed entirely of the α'_H phase, which is further transformed to the β phase passing through the α'_L phase. The activation energy for the growth of the α'_H phase increases with increasing impurities in solid solution.

With much slower cooling rate a remelting reaction occurs within the crystals immediately after the transition to α'_H with exsolution of liquid droplets on the lamella boundaries. The exsolved liquid contains impurity components in high concentration; e.g., a phosphorous-bearing C_2S solid solution produced a liquid containing more than 70% of Fe_2O_3 (33). The rate of remelting reaction depends on the physical properties of the exsolved liquid as well as the temperature. A liquid of high wettability readily spreads over the lamellae and promotes the disintegration of the lamellar structure. As the decomposition proceeds inward from the grain surface, the α'_H phase is dissolved into the surrounding liquid and precipitate heterogeneously on the partly remelted original grains (Fig. 2.1.). This process can continue until the parental crystals are completely replaced by the new α'_H phase crystals, which give unidirectional striations on subsequent transition to the phase (Fig. 2.2.) (34). The well-known finger-like structure of belite crystals occurs at the early stage of remelting reaction.

2.2. Cluster formation from quartz grains

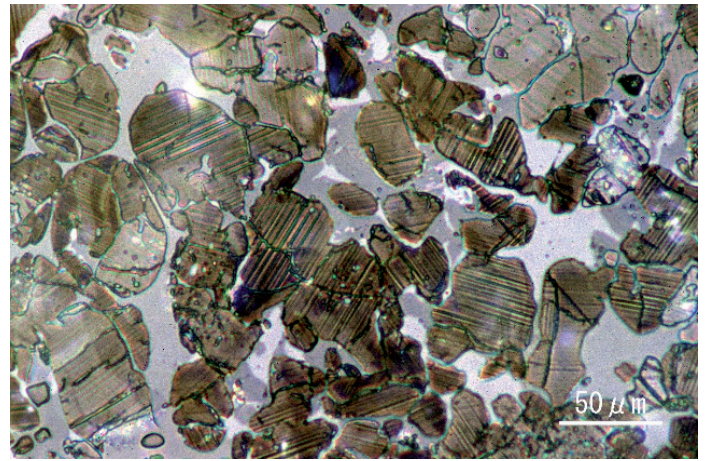
In view of the textural change the conversion process of quartz grains into belite clusters has been divided into the following three stages (35).

Stage 1: There occur around quartz grains layers of small belites originating from the finest components of raw mix in the presence of the interstitial liquid (outer belite layers) {Fig. 2.3. (A)}. Because of the active diffusion of CaO toward the quartz grains it is not until the diffusion rate is reduced to a considerable degree that alites are formed anew in contact with the outer belite layers. So long as the conversion of quartz grains into belite clusters continues, the layers steadily grow thick and the belite grains increase in size by Ostwald ripening. With diffusion of alkalis and CaO the quartz grains are first transformed into cristobalite from outside and then into the liquid phase rich in SiO_2 . The liquid produces wollastonite when quenched at this stage {Fig. 2.3. (B)}. When the liquid composition (CaO/SiO_2 ratio) reaches the primary phase field of C_2S , belite crystals precipitate anew inside the outer layers (inner belite layers). Grown under low degree of supersaturation, the crystals are coarse and angular in shape. They are poor in impurity and easily etched. The formation of dense inner layers considerably reduces the flux of CaO diffusion toward the core and thus decelerates the subsequent conversion reaction. At this stage alites come to be formed anew in contact with the outer layers of belite.



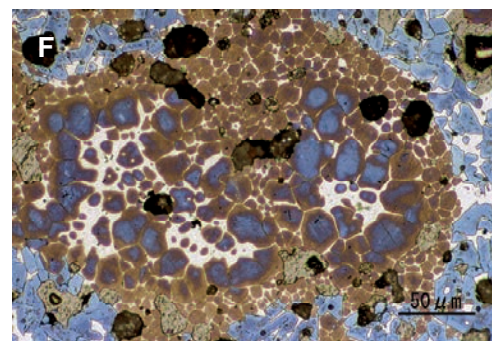
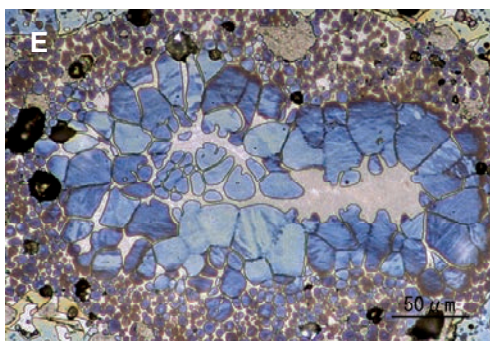
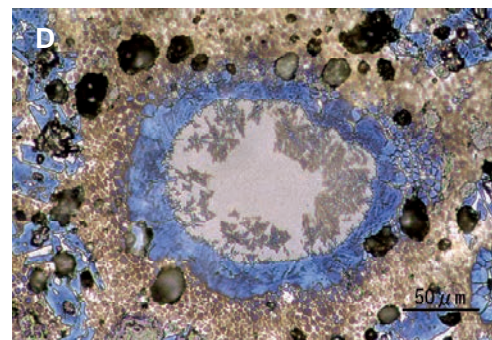
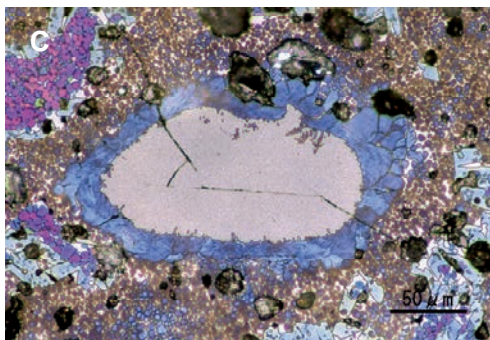
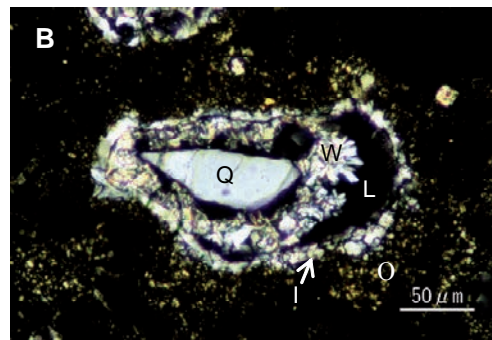
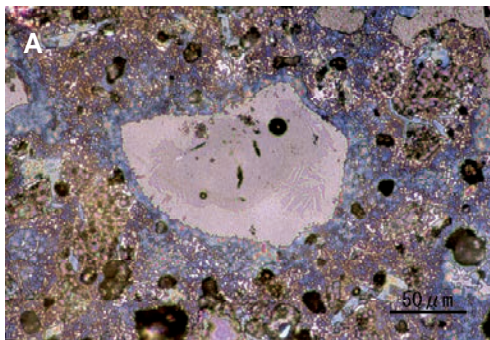
Rys. 2.1. Nowo strącona faza α'_L występująca wokół rozszczępionych płytek belitu w ostatnim stadium wtórnego topienia. Przemysłowy klinkier portlandzki z pieców szarych

Fig. 2.1. Newly-precipitated α'_L phase occurring around disintegrated lamellar textures of belites in the last stage of remelting reaction. Works Portland cement clinker from shaft kiln



Rys. 2.2. Końcowy produkt reakcji wtórnego topienia. Kryształy fazy belitu z jednokierunkowym prążkowaniem. Przemysłowy klinkier portlandzki

Fig. 2.2. Final products of remelting reaction. Crystals of β -phase belite with striations in one direction only. Works Portland cement clinker



Rys. 2.3. Proces przemiany ziarna kwarcu w klastery belitu. (A) (B) Pierwszy etap, Q: kwarc, W: wollastonit, I: wewnętrzna warstwa belitu, O: zewnętrzna warstwa belitu, L: faza ciekła, (C) (D) (E) drugi etap, (F) trzeci etap. Belit w wewnętrznej warstwie, ubogi w domieszki, głębiej wytrawiony niż w warstwie zewnętrznej

Fig. 2.3. Conversion process of quartz grains into belite clusters. (A)(B) First stage, Q: Quartz, W: Wollastonite, I: Inner layers of belite, O: Outer layers of belite, L: Liquid; (C)(D)(E) Second stage; (F) Third stage. Belites in the inner layers, poor in impurity concentration, have been more deeply etched than those in the outer layers

warstwami belitu.

Stadium 2: To stadium rozpoczyna się gdy wewnętrzne warstwy zostają całkowicie wypełnione stopem o $C/S > 1$ {rysunek 2.3. (C)}.^{2.1} Ponieważ warstwy wewnętrzne narastają do wewnątrz powstają graniczne warstwy dyfuzyjne ubogie w CaO i bogate w inne składniki (rysunek 2.4.). Ich grubość sięga około 10 μm . Te warstwy są z reguły przechłodzone i często występują wypętki komórkowe na froncie wzrostu.^{2.2} Z dalszym wzrostem stosunku c/s tworzą się dendryty belitu przy zamrażaniu {rysunek 2.3. (D)}. Przy końcu tego stadium stop staje się nasycony w stosunku do C_2S i zachodzi zarodkowanie kryształów belitu, które wzrastają niezależnie w wewnętrznych warstwach belitu {rysunek 2.3. (E)}. Powstałe nieregularne kształty są owalne, bez ścian. Współistniejący stop jest bogaty w alkalia.

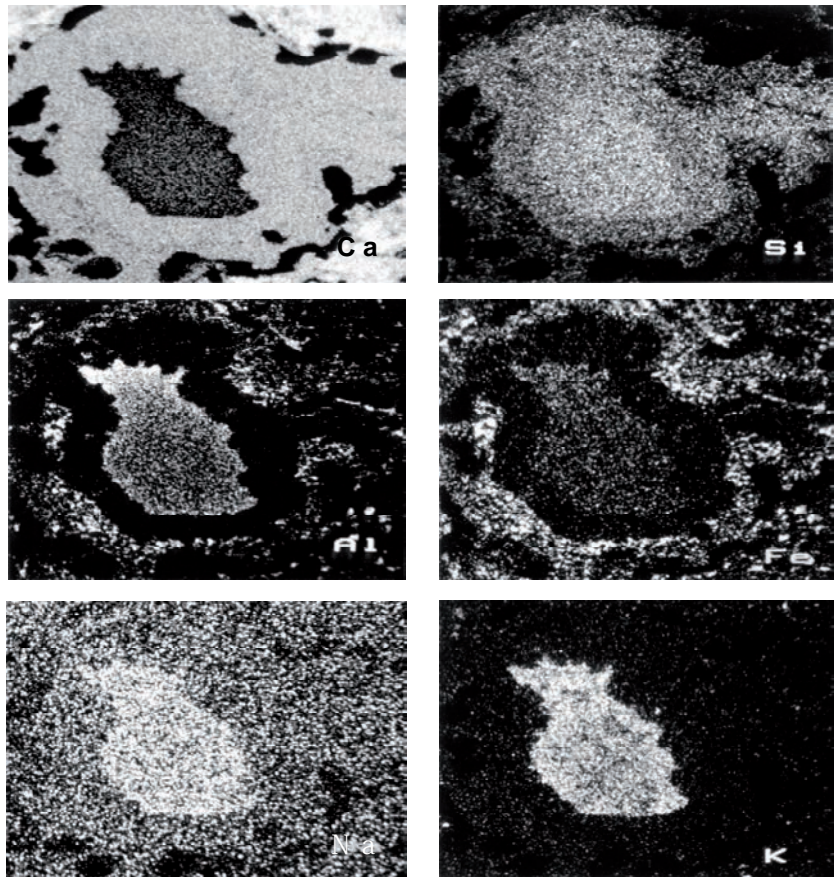
Stadium 3: Stop wzbogacony w Al_2O_3 i Fe_2O_3 osiąga skład bliski do normalnej cieczy wypełniającej, która w procesie chłodzenia ulega zróżnicowaniu wydzielając drobne kryształy glinianów wapniowych i glinoferrytów wapniowych. Belity ulegają starzeniu Ostwalda ze wzrostem Al_2O_3 i Fe_2O_3 w warstwach powierzchniowych. Jest to szczególnie przypadek dotyczący belitu w warstwach wewnętrznych, które zwiększają wymiary kosztem mniejszych kryształów belitu występujących w warstwach zewnętrznych. Trawienie odkrywa wyraźnie rozmieszczenie domieszek w poszczególnych kryształach {rysunek 2.3. (F)}.

Można więc wyróżnić trzy rodzaje belitów, o różnym pochodzeniu w klastersach tej fazy; są to belity w zewnętrznych i wewnętrznych warstwach i belity w jądrach klastersów. Prawdopodobnie różnią się one w pewnym stopniu właściwościami hydraulicznymi. Przemiana ziaren kwarcu zachodzi kosztem otaczających obszarów klinkieru. Z obliczenia wynika, że klastersy belitu powinny mieć dwa razy większą średnicę i osiem razy większą objętość od pierwotnych ziaren kwarcu. W związku z tym jakiegokolwiek dwa ziarna kwarcu występujące w odległości mniejszej niż suma ich średnic będą się łączyły tworząc większy klasters belitu.

Obok takich skupień belitu powstałych z dużych ziaren kwarcu można znaleźć często dobrze wykształcone wielościenne kryształy belitu tworzące zbite wielowarstwowe otoczki wokół dużych pustek w klinkierze, które są podobne w wyglądzie do wewnętrznych warstw belitu. Brak dyfuzji CaO od strony pustek jest przyczyną takiego znacznego wzrostu ziaren belitu, bez powstawania alitu.

2.3. Powstawanie dendrytycznych belitów

Wraz z postępowaniem dyfuzji CaO stop wypełniający b-c na rysunku 1.7, z którego mogą wytrać się kryształy alitu, stopniowo zmienia swój skład w kierunku c, bogatego w SiO_2 . Ten proces powoduje rozpuszczanie belitu. Szybkość reakcji jest tak wolna, że wypalanie klinkieru często kończy się przed osiągnięciem tego stadium.



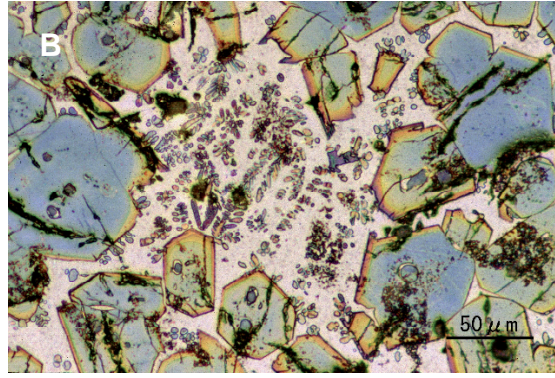
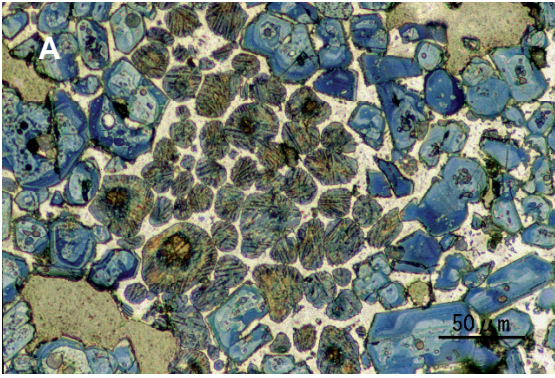
Rys. 2.4. Analiza rentgenograficzna pokazująca rozmieszczenie pierwiastków: Ca, Si, Al, Fe, Na i K w etapie drugim (intensywność obrazów rentgenowskich w skali umownej)

Fig. 2.4. X-ray images showing distribution of Ca, Si, Al, Fe, Na and K elements in the second stage (X-ray intensity in arbitrary scale)

Stage 2: This stage begins when the inside of the inner layers is filled entirely with a liquid of $C/S > 1$ {Fig. 2.3. (C)}.^{2.1} As the inner layers grow inward, the diffusion boundary layers poor in CaO and rich in other components are formed (Fig. 2.4.). The thickness is about 10 μm . Those layers are constitutionally supercooled and cellular protrusions are often observed on the growth fronts.^{2.2} With further increase in C/S ratio, dendritic belite crystals are formed on quenching {Fig. 2.3. (D)}. At the end of this stage the liquid phase comes to be saturated with C_2S and belite crystals are nucleated and grown independently of the inner belite layers {Fig. 2.3. (E)}. The rough grown crystals are amoebic in appearance without facets. The coexisting liquid is rich in alkalis.

Stage 3: Enriched with Al_2O_3 and Fe_2O_3 , the liquid phase comes close in composition to the normal interstitial liquid, which, on cooling, is differentiated into fine crystals of calcium aluminate and calcium aluminoferrite. The belites undergo Ostwald ripening with an increase in Al_2O_3 and Fe_2O_3 in the peripheries. This is particularly the case with the belites in the inner layers, which grow in size at the expense of the smaller belites in the outer layers. Etching clearly reveals the distribution of impurities within individual crystals {Fig. 2.3. (F)}.

Three kinds of belites different in origin are thus distinguishable in the belite clusters; i.e., belites in the outer and inner layers and belites in the cluster cores. Presumably they differ to some degree



Rys. 2.5. (A) Tekstura klinkieru wyjściowego, (B) tekstura klinkieru ogrzewanego 20 godzin w 1550°C

Fig. 2.5. (A) Original clinker textures, (B) Textures after heating for 20hrs at 1550°C

Jednak z przedłużaniem ogrzewania w podwyższonych temperaturach reakcja ta przebiega ze znaczną zmianą składu fazowego i mikrostruktury klinkieru (36, 37).

W miarę wzrostu temperatury ilość fazy ciekłej c w klinkierze wzrasta kosztem faz stałych C_3S i C_2S i zawartość w niej Al_2O_3 i Fe_2O_3 spada. Zmniejszeniu stosunku C/S w fazie ciekłej towarzyszy wzrost stosunku C_3S/C_2S w klinkierze. Z fazy ciekłej c , nasyconej w stosunku do obu faz C_3S i C_2S , najpierw w trakcie chłodzenia strącają się kryształy alitu. Zwykle przechłodzenie nie jest wystarczająco duże aby powstały nowe centra krystalizacji i strącanie zachodzi jedynie do heterogenicznego wzrostu sąsiednich kryształów alitu z zachowaniem tej samej orientacji. Niewielkie tak narosłe strefy wykazują wykształcone ściany i mogą być odróżnione od wnętrza poprzez trawienie (rysunek 2.5 (B)). Duże przechłodzenie powoduje przypadkowo masowe zarodkowanie w fazie ciekłej i wywołuje wydzielanie cienkich, tabliczkowatych kryształów z defektami komórkowymi, których przekrój poprzeczny pod mikroskopem jest pryzmatyczny. Wraz z wytrącaniem alitu stop wypełniający wzbogacony w SiO_2 osiąga większą lepkość i może zostać w znacznym stopniu przechłodzony; wydziela się wówczas dendrytyczny belit, z tego bardzo przechłodzonego stopu. Niepełna krystalizacja zmniejsza zawartość belitu w klinkierze.

Duża zawartość SO_3 i MgO zmniejsza znacznie lepkość stopu i reakcja ulega zakończeniu w przeciągu krótkiego czasu.^{2,3}

3. Gliniany

3.1. Fazy w układzie $C_3A-NC_8A_3$

Na_2O może w pewnym stopniu zastępować CaO w C_3A (do zawartości około 6,2% mas.). Z rosnącą zawartością Na_2O w roztworze stałym występuje sekwencja faz: regularny (I), regularny (II), rombony i jednoskośny (rysunek 3.1.) (38).^{3,1}

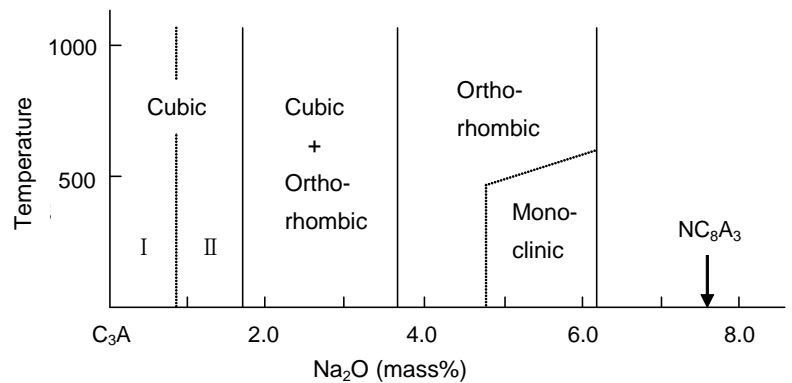
Faza regularna nie jest symetrycznie scentrowana w przeciwieństwie do fazy regularnej (I). Występuje przerwa w mieszalności faz regularnej (II) i rombowej. Faza jednoskośna przechodzi odwracalnie w fazę rombową w około 520°C.

Mała ilość SiO_2 może tworzyć z C_3A roztwór stały (39). Zastępo-

in their hydraulic properties. The conversion of quartz grains occurs involving the surrounding clinker regions. On calculation the belite cluster should be twice as large in diameter and eight times as large in volume as the original quartz grain. Therefore, any two quartz grains existing in the raw mix within the distance less than

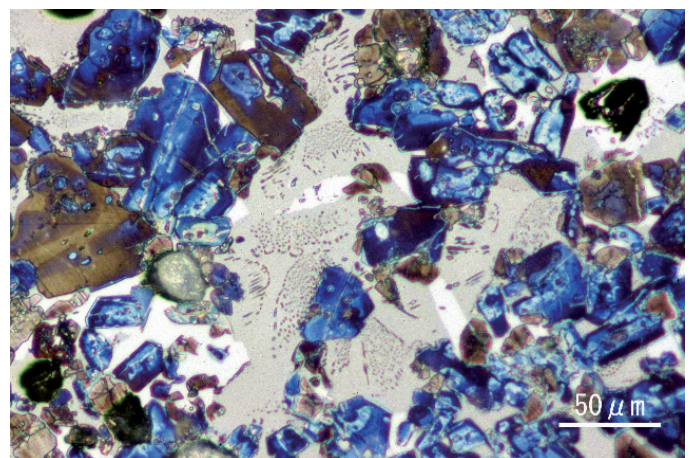
the sum of their diameters merge to form a bigger belite cluster.

Aside from such belite clusters from coarse quartz grains, well-developed angular belite crystals are often found to form dense multilayered walls around large cavities in clinker, which is similar in appearance to the inner belite layers. The absence of CaO diffusion from the cavity side gives rise to such marked grain growth of belites without forming alites.



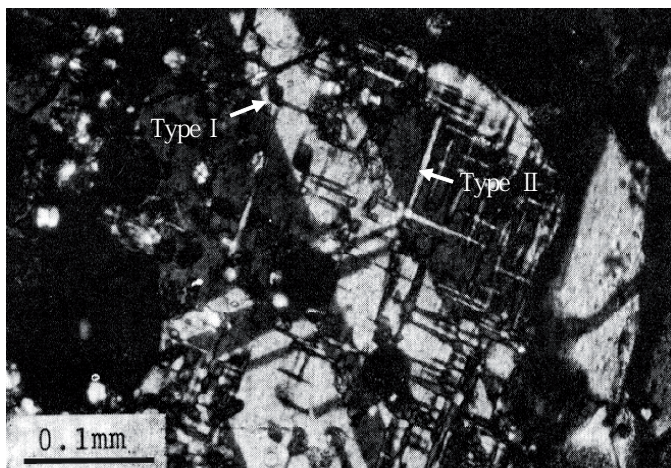
Rys. 3.1. Subsolidus diagramu fazowego: $C_3A-NC_8A_3$

Fig. 3.1. Subsolidus phase relation diagram for the system $C_3A-NC_8A_3$



Rys. 3.2. Wyrosłe duże, regularne kryształy glinianów otaczające sąsiednie kryształy alitu. Klinkier z pieców szybowych

Fig. 3.2. Cubic aluminates developed to large sizes entrapping neighboring alites. Clinker from shaft kiln



Rys. 3.3. Jednoskośne kryształy glinianu wykazujące zblźniaczenia typu II. Cienka płytka równoległa do osi C

Fig. 3.3. Monoclinic aluminate crystal showing both type I and II twinning. Thin section perpendicular to the c-axis

wanie można wyrazić zależnością $4Al^{3+} \rightarrow 3Si^{4+}$ z utworzeniem wakancji w pozycjach Al. Przy zawartości 2,5–3% masowych SiO_2 w C_3A zastępowanie wapnia przez sód rozciąga się do około 7,6% mas. co odpowiada NC_8A_3 .^{3,2} Ten wzrost jest spowodowany prawdopodobnie występowaniem podstawienia $Ca + Al \rightarrow Na + Si$, równocześnie z $Ca \rightarrow 2Na$. Ponieważ rombowa faza glinianowa w klinkierze zawiera przeważnie więcej niż 2% mas. SiO_2 w roztworze stałym można oczekiwać fazy glinianowej pod względem składu równoważnej do NC_8A_3 jeżeli zawartość Na_2O w klinkierze jest wystarczająca.

Pokrój kryształów regularnej fazy glinianowej jest kombinacją $a\{100\}$ i $o\{111\}$ i czasami modyfikowany przez $d\{110\}$. Na rysunku 3.2. pokazano prostokątne duże kryształy regularne, które uwięziły sąsiednie ality. Kryształy rombowe składają się z trzech form: dwa rodzaje piramid $p\{112\}$ i $q\{111\}$ i prostokątny podstawowy pinakoid $c\{001\}$, które są często ograniczone przez $a\{100\}$ i $b\{010\}$ (40). W substancji wypełniającej w klinkierze kryształy mają bardzo małą grubość wzdłuż (001).^{3,3} W fazie rombowej zblźniaczenia wzdłuż $\{110\}$ są pospolite (typ I), które na płaszczyźnie podstawowej dają formy prostokątne z nietypowymi barwami interferencyjnymi (rysunek 3.3). W fazie jednoskośnej występują małe płytkowe bliźniaki na (100) i (010) związane z przemianą fazy rombowej w jednoskośną (typ II) i nakładają się na bliźniak typu I {rysunek 3.3. i rysunek 3.8. (A)}.

3.2. Właściwości optyczne anizotropowych faz glinianowych

Na rysunku 3.4. pokazano orientację optyczną rombowych i jednoskośnych faz glinianowych. Duża optyczna dyspersja i anomalne barwy interferencyjne są charakterystyczne dla rombowych i jednoskośnych glinianów (41, 42). W fazie rombowej dyspersja kąta osi optycznych jest widoczna (rysunek 3.5.). Dyspersja zmienia się zależnie od zawartości domieszek i temperatury. Ze wzrostem zawartości SiO_2 w roztworze stałym dyspersja osi optycznej zmienia się z $v > r$ na (010) do $v < r$ na (100) {rysunek 3. 6. (A) (C)}. W przypadku umiarkowanej zawartości płaszczyzna optyczna różni się dla

2.3. Formation of dendritic belites

With the progress of CaO diffusion the interstitial liquid b-c in Fig. 1.7., that can precipitate alite crystals, gradually changes its composition toward c rich in SiO_2 . This process involves the dissolution of belites. The reaction rate is so low that clinker firing is usually terminated before reaching this stage. With prolongation of heating at elevated temperatures, however, the reaction proceeds with a significant change in both the phase composition and the microstructure of clinker (36, 37).

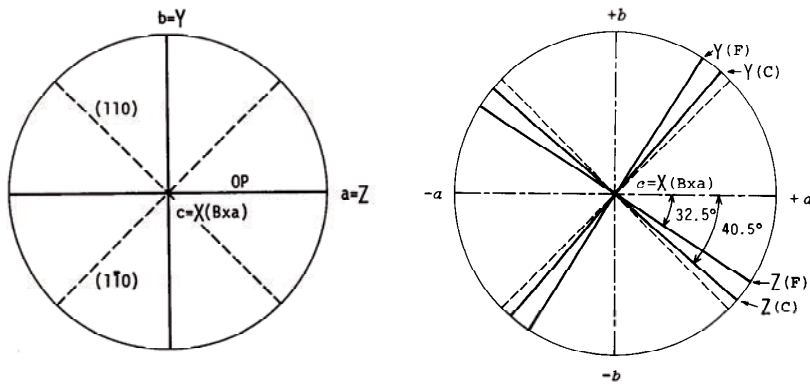
As the firing temperature rises, the clinker liquid c increases in quantity at the expense of solid C_3S as well as C_2S and becomes poor in Al_2O_3 and Fe_2O_3 content. The decrease of C/S ratio in the liquid is associated with an increase of solid C_3S/C_2S ratio in clinker. The liquid c saturated with both C_3S and C_2S first precipitates alite crystals on cooling. Usually the supercooling is not large enough to produce new crystallization centers and the precipitate only suffices to border the alite crystals nearby heterogeneously in the same orientation. The marginal zones thus grown show distinct facets and are distinguishable from the interior by etching {Fig. 2.5. (B)}. Large supercooling occasionally causes bulk nucleation in the liquid and produces thin platy crystals with cellular defects, the cross section of which appears prismatic under the microscope. With the precipitation of alites the interstitial liquid, enriched with SiO_2 , becomes higher in viscosity and tends to supercool to a considerable extent; dendritic belites thus precipitate from such highly supercooled liquid. Incomplete crystallization decreases the amount of belites in clinker. In the presence of SO_3 and MgO in high concentration the liquid viscosity is reduced considerably and the reaction is complete within a short period of time.^{2,3}

3. Aluminate

3.1. Phases in the System $C_3A-NC_8A_3$

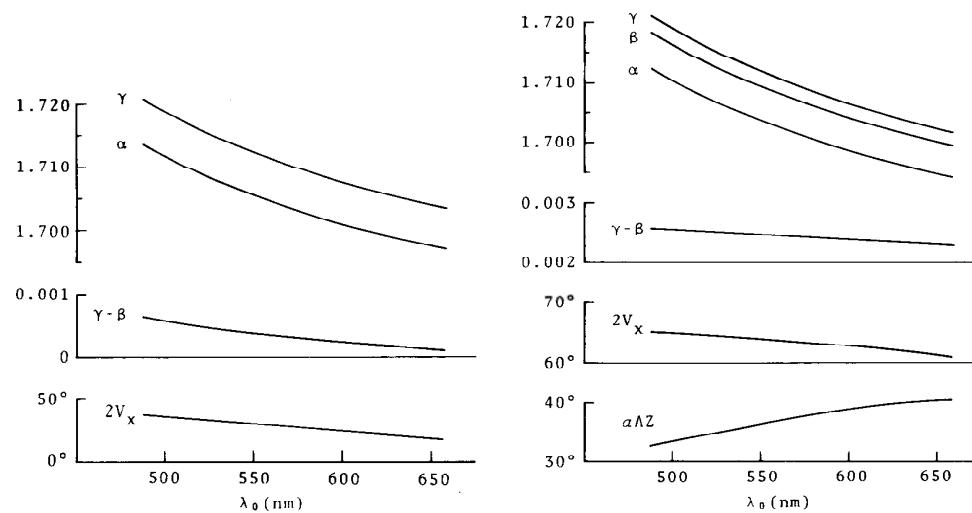
Na_2O can replace CaO in C_3A to some extent (up to about 6.2 mass%). With increasing amount of Na_2O in solid solution the cubic (I), cubic (II), orthorhombic and monoclinic phases occur in sequence (Fig. 3.1.) (38).^{3,1} The cubic (II) phase is the non-centrosymmetric counterpart of the cubic (I) phase. Miscibility gap exists between the cubic (II) and the orthorhombic phases. The monoclinic phase inverts reversibly to the orthorhombic phase at around 520°C.

A small amount of SiO_2 can be incorporated into C_3A in solid solution (39). The replacement is represented by the formula $4Al^{3+} \rightarrow 3Si^{4+}$ with defects in the Al-sites. With 2.5–3.0 mass% of SiO_2 in C_3A the replacement extends up to about 7.6 mass% that matches NC_8A_3 .^{3,2} The extension is due probably to the concurrent replacement of $Ca+Al \rightarrow Na+Si$ along with $Ca \rightarrow 2Na$. Since the orthorhombic aluminate phase in clinker usually contains more than 2 mass% of SiO_2 in solid solution, the aluminate phase equivalent to NC_8A_3 in composition may be expected to occur in the presence of a sufficient amount of Na_2O in clinker.



Rys. 3.4. Stereogramy pokazujące orientację optyczną ortorombowej (lewy) i jednoskośnej (prawy) fazy glinianowych. Linia przerywana: bliźniaki rodzaju I, odpowiednio długie i krótkie przerywane linie: II rodzaj bliźniaków. F i C oznacza światło monochromatyczne odpowiednio o długości fali 486 i 656 nm

Fig. 3.4. Stereograms showing optic orientation of the orthorhombic (left) and monoclinic (right) aluminates phases. Broken line: Type II twin, Alternate long and short dash line: Type II twin. F and C denote monochromatic light of wavelength 486 and 656 nm, respectively

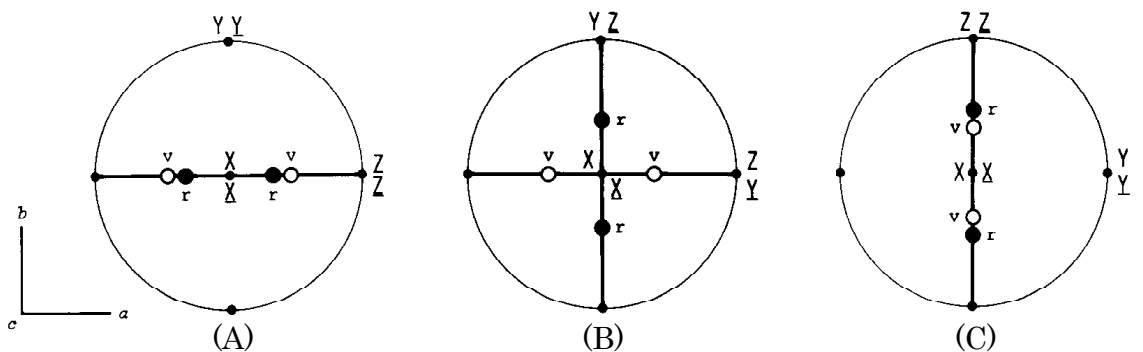


Rys. 3.5. Krzywe dyspersji współczynników załamania (γ , α), dwójłomności ($\gamma-\beta$), kąta optycznego ($2V_x$) i orientacji optycznej ($a\Lambda Z$) dla ortorombowej (lewy) i jednoskośnej (prawy) fazy glinianowej

Fig. 3.5. Dispersion curves of refractive indices (γ , α), birefringence ($\gamma-\beta$), optic angle ($2V_x$) and optic orientation ($a\Lambda Z$) for the orthorhombic (left) and monoclinic (right) aluminates

v i r {rysunek 3. 6. (B)}. Na rysunku 3. 7. pokazano nienormalne barwy interferencyjne na (001), spowodowane dyspersją kąta osi optycznej. Podobna dyspersja płaszczyzny osi zachodzi pomiędzy 450°C (dla c: 656 nm) i 1050°C (dla e:486 nm) podczas ogrzewania.^{3,4}

Faza jednoskośna wykazuje dyspersję skrzyżowanej płaszczyzny osiowej, w której płaszczyzna optyczna jest rozszczepiona wokół osi x (=c) (rysunek 3.4.).



Rys. 3.6. Dyspersja osi i płaszczyzn optycznych ortorombowej fazy glinianowej. (A) $v > r$, (B) dyspersja skrzyżowanej płaszczyzny osiowej, (C) $v < r$

Fig. 3.6. Dispersion of optic axes and optic planes for the orthorhombic aluminate phase. (A) $v > r$, (B) Crossed axial plane dispersion, (C) $v < r$

The crystal form of the cubic aluminate phase is a combination of $a\{100\}$ and $o\{111\}$ and occasionally modified by $d\{110\}$. Figure 3.2 shows rectangular cubic crystals grown large with the entrapment of alites nearby. The orthorhombic crystals consist of three forms: two kinds of pyramids $p\{112\}$ and $q\{111\}$ and rectangular basal pinacoid $c\{001\}$, which are often truncated by $a\{100\}$ and $b\{010\}$ (40). In the interstitial materials in clinker the crystals appear extremely thin on (001).^{3,3}

In the orthorhombic phase twinning on $\{110\}$ is common (Type I), which appears on the basal plane as rectangular domains with an abnormal interference color (Fig. 3.3.). In the monoclinic phase fine lamellar twin on (100) and (010) appears upon transition from orthorhombic to monoclinic (Type II) and is superimposed on the Type I twin {Fig. 3.3. and Fig. 3.8. (A)}.

3.2. Optical properties of the anisotropic aluminate phases

Figure 3.4. shows the optic orientation of the orthorhombic and monoclinic aluminate phases. Large optic dispersion and abnormal interference color are characteristic of the orthorhombic and monoclinic aluminates (41, 42). In the orthorhombic phase the dispersion of optic axial-angle is noticeable (Fig. 3.5.). The dispersion changes depending on the impurity content and temperature. With increasing SiO_2 content in solid solution the optic axial dispersion changes from $v > r$ on (010) to $v < r$ on (100) {Fig. 3.6.

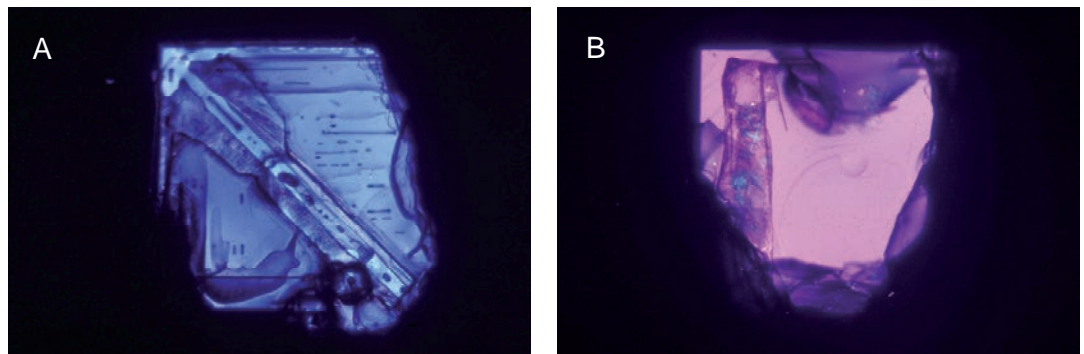
Wywołuje to jeden rodzaj barw interferencyjnych bez ekstynkcji na (001) jak to pokazano na rysunku 3.8. (B). Po przemianie w około 520°C wykazuje ona dyspersję płaszczyzny optycznej charakterystycznej dla fazy rombowej pomiędzy 650°C (dla c : 656 nm) i 1050°C (dla e : 486 nm).

3.3. Metatrwałe powstawanie fazy rombowej

Alkalia w klinkierze łączą się przede wszystkim z SO_3 z utworzeniem siarczanów alkaliów. Powoduje to, że zawartość Na_2O w klinkierze nie jest wystarczająca dla przekształcenia całej ilości C_3A , wynikającej z wzoru Bogue'a, w fazę rombowa we właściwym dla niej obszarze powstawania. Niemniej jednak w klasycznym klinkierze cementu portlandzkiego faza glinianowa występuje zwykle prawie w całości jako faza rombowa. Tę sprzeczność można rozwiązać zakładając, że obszar powstawania rozciąga się metatrwałe w kierunku niższej zawartości Na_2O gdy strąca się glinian rombowy z bardzo przefłodzonego stopu wypełniającego (38).

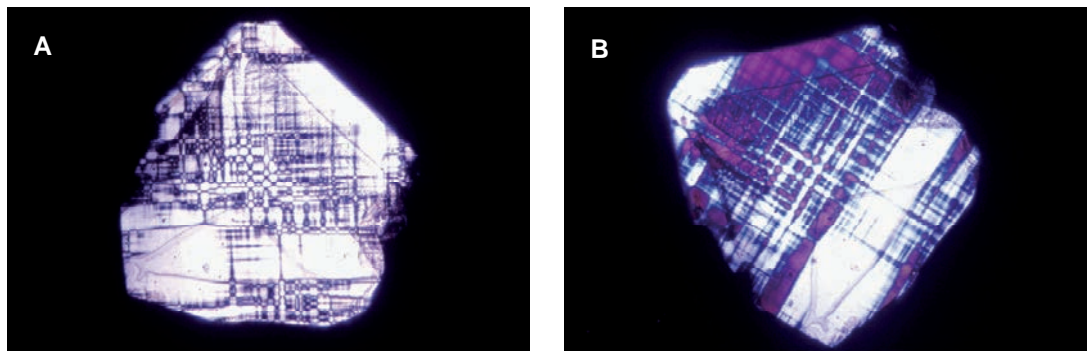
Ogólnie, każdy kolejny dyskretny etap podczas krzepnięcia stopu wiąże się ze zmniejszeniem energii swobodnej. W temperaturze o ΔT niższej od równowagowego punktu krzepnięcia T_f , układ może zmniejszyć energię swobodną ulegając nierównowagowemu zakrzepnięciu, a następująca po nim przemiana do stanu równowagi dalej zmniejsza energię swobodną. Czynniki kinetyczne powodują opóźnienie w osiągnięciu równowagi tak przed jak i po zakrzepnięciu. Takie procesy krzepnięcia określa się jako reguła stopni Ostwalda.^{3,5}

Na rysunku 3.9. pokazano krzywe energii swobodnej rombowej i regularnej fazy glinianowych w temperaturach T1, T2, T3 i T4 na pseudowusłownikowym układzie $C_3A - NC_8A_3$. W zakresie luki w mieszanin produktem równowagowym w T4 jest mieszanina fazy regularnej (h) i rombowej (g). Gdy stop jest przefłodzony bez krzepnięcia do tej temperatury rombowa roztwór stały o pośrednim poziomie energii może wytrącić się ze stopu metatrwałe jako pojedyncza faza przed kombinacją faz podanych wyżej. Zakres powstawania fazy rombowej może się przesunąć metatrwałe



Rys. 3.7. Anomalne barwy interferencyjne ortorombowego glinianu. (A) $v > r$, 0% SiO_2 , (B) dyspersja skrzyżowanej płaszczyzny osiowej 1,5% SiO_2 . Przekątne położenie płaszczyzny podstawowej

Fig. 3.7. Abnormal interference color of the orthorhombic aluminate. (A) $v > r$, 0% SiO_2 ; (B) Crossed axial plane dispersion, 1.5% SiO_2 . Diagonal position on the basal plane



Rys. 3.8. Zbliżniaczenia płytkowe (A) i (B) anomalna barwa interferencyjna spowodowana dyspersją położzeń ekstynkcji (lub płaszczyzn optycznych) na płaszczyźnie podstawowej jednoskośnego kryształu glinianu. Skrzyżowane polaroidy

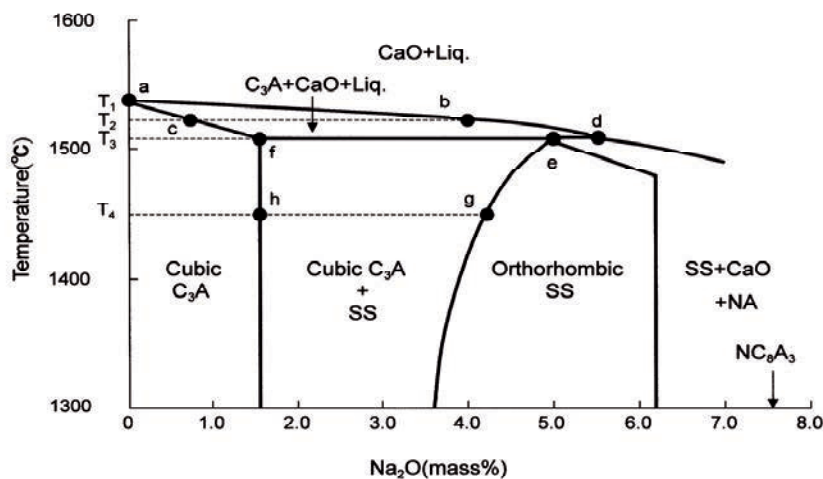
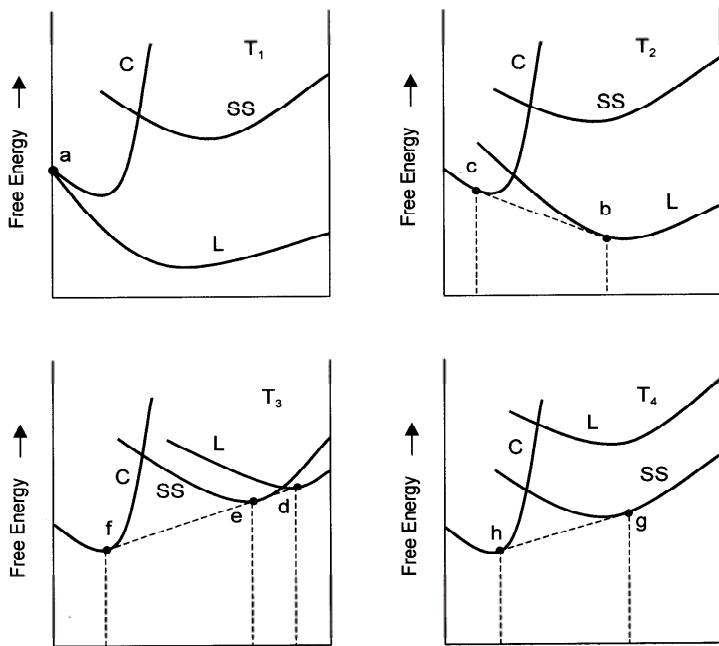
Fig. 3.8. (A) Lamellar twinning and (B) abnormal interference color due to the dispersion of extinction positions (or optic planes) on the basal plane of the monoclinic aluminate crystal. Crossed polars

(A) (C)}. For intermediate SiO_2 content the optic plane differs for v and r {Fig. 3.6. (B)}. Figure 3.7. shows abnormal interference colors on (001) due to the optic axial-angle dispersion. The similar axial-plane dispersion occurs between 450°C (for C : 656 nm) and 1050°C (for e : 486 nm) during heating.^{3,4}

The monoclinic phase shows the crossed-axial-plane dispersion in which the optic plane is dispersed around the $X(=c)$ axis (Fig. 3. 4.). It produces unique interference colors without extinction on (001) as given in Fig. 3.8. (B). After the transition at around 520°C it shows the optic-plane dispersion characteristic of the orthorhombic phase between 650°C (for C : 656 nm) and 1050°C (for e : 486 nm).

3.3. Metastable formation of the orthorhombic phase

Alkalis in clinker combine preferentially with SO_3 to form alkali sulfate compounds. This implies that usually the amount of Na_2O in clinker is not enough to convert all of the potential quantity of C_3A , as derived from the Bogue equation, into the orthorhombic phase in its inherent formation region. Nevertheless, in normally processed Portland cement clinker the aluminate phase is usually found almost as the orthorhombic phase. This contradiction has been solved by the mechanism that the formation region extends metastably toward the lower Na_2O side when the orthorhombic



Rys. 3.9. Wykresy energii swobodnej wyjaśniające metatrwałe rozszerzenie obszaru powstawania ortorombowej fazy glinianu (powyżej), C: faza regularna, SS: ortorombowy roztwór stały, L: faza ciekła. Pseudo-dwuskładnikowy diagram fazowy $C_3A-NC_8A_3$ (poniżej)

Fig. 3.9. Free energy diagrams explaining metastable extension of the formation region of the orthorhombic aluminate phase (above). C: Cubic phase, SS: Orthorhombic solid solution phase, L: Liquid phase. Pseudo-binary phase diagram $C_3A-NC_8A_3$ (below)

w kierunku luki w mieszanii.

Stop wypełniający w klinkierze jest roztworem jonowym w wysokiej temperaturze zawierającym tetraedry $[MeO_4]^{5-}$ (Me: Al, Fe), o niskim stopniu polimeryzacji. Ma on przede wszystkim małą lepkość i trudno ulega przechłodzeniu, nawet przy szybkim chłodzeniu. Mała ilość SiO_2 jest niezbędna, obok szybkiego chłodzenia, aby stop wypełniający uległ w znacznym stopniu przechłodzeniu. Tetraedry $[SiO_4]^{4-}$ sprzyjają polimeryzacji tetraedrów $[MeO_4]^{5-}$ z utworzeniem dużych klastrów zdolnych do zablokowania lepkiego przepływu stopu. Gdy temperatura obniża się do i poniżej punktu krzepnięcia T_f , część objętości zablokowana ze względu na przepływ lepki zwiększa się w cieczy ze względu na wzrost zawartości klastrów lub agregatów. Prowadzi to ostatecznie do nienormalnego wzrostu lepkości w kierunku T_f , to jest anomalii lepkości.^{3,6}

aluminate precipitates from the highly supercooled interstitial liquid (38).

In general, each successive, discrete step during solidification of a melt is connected with a reduction of free energy. At a temperature ΔT below the equilibrium freezing point T_f , the system can lower its free energy by non-equilibrium solidification, though subsequent transformation to the equilibrium state further lowers the free energy. Kinetic factors are responsible for the delay in reaching the equilibrium both before and after solidification. Such processes of solidification are formulated as Ostwald step rule.^{3,5}

In Fig. 3.9. are shown the explanatory free energy curves for the cubic and orthorhombic aluminate phases at temperatures T_1, T_2, T_3 and T_4 on the pseudo-binary phase diagram $C_3A-NC_8A_3$. In the miscibility gap the equilibrium product at T_4 is a mixture of the cubic phase (h) and the orthorhombic phase (g). When the liquid is supercooled without so-lidification down to this temperature, the orthorhombic solid solution of intermediate energy state can precipitate from the liquid metastably as a single phase prior to the above phase combination. The formation region of the orthorhombic phase can thus extend metastably toward the miscibility gap.

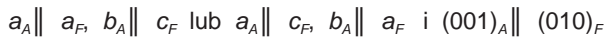
The interstitial liquid in clinker is an ionic high temperature solution containing $[MeO_4]^{5-}$ (Me: Al, Fe) tetrahedra of low degree of polymerization in quantities. It is essentially low in viscosity and can hardly be supercooled even by rapid cooling. A small amount of SiO_2 is indispensable, in addition to rapid cooling, for the interstitial liquid to supercool to a significant degree. The $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedra promote the polymerization of $[MeO_4]^{5-}$ tetrahedra to form large clusters able to block the viscous flow of the liquid. As the temperature is lowered toward and below the freezing point T_f , part of the volume blocked for viscous flow (blocked volume) increases in the

liquid as a consequence of increasing concentration of clusters or aggregates. This eventually leads to an abnormal viscosity rise toward T_f , that is, viscosity anomaly.^{3,6} Figure 3.10. shows the viscosity anomaly as observed for the liquid analogous in composition to the interstitial liquid in clinker. In view of 5-6 mass% of SiO_2 in the interstitial liquid in Portland cement clinker, the liquid can be supercooled considerably by rapid cooling.

Supercooling of the clinker liquid greatly influences the crystalline textures of the solidification product as well. In the interstitial materials the aluminate and the ferrite phases occur in fine complicated alternate layers. With the perovskite-like unit in the structure both phases have the coaxial relations as follows (40).

Na rys. 3.10. pokazano anomalię lepkości występującą w stopie o analogicznym składzie do stopu wypełniającego w klinkierze. W związku z 5–6% udziałem masowym SiO_2 w stopie wypełniającym w klinkierze cementu portlandzkiego stop może zostać znacznie przechłodzony w przypadku szybkiego chłodzenia.

Przechłodzenie stopu klinkierowego wpływa znacznie na teksturę krystaliczną zakrzepłego materiału. W substancji wypełniającej fazy glinianowe i ferrytowe występują w drobnych, złożonych naprzemianległych warstwach. W podobnej do perowskitu jednostce obie fazy mają współosiowe następujące ułożenie (40).



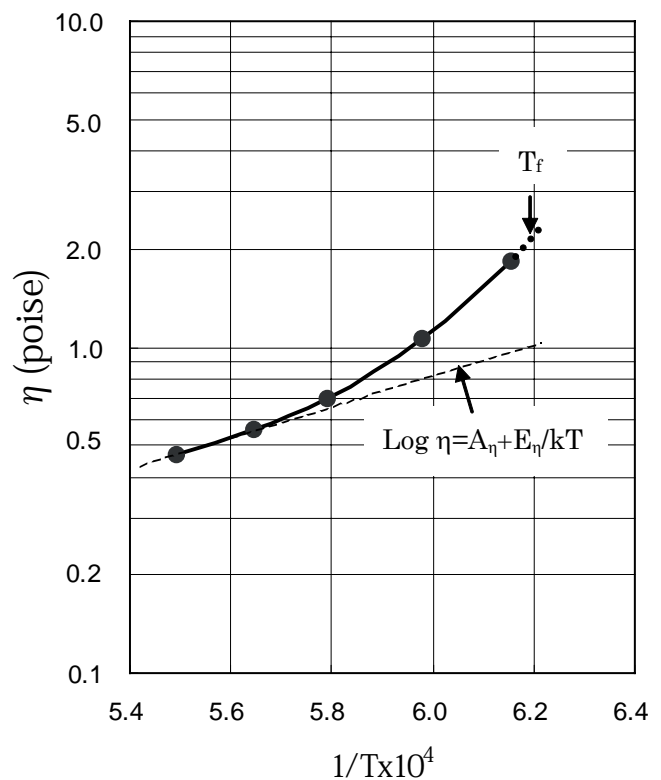
Pierwsze dwie możliwości mogą zostać również osiągnięte w substancji wypełniającej. Tekstura naprzemianległych warstw występuje gdy obie fazy rosną równocześnie zachowując powyższą orientację. Duże przechłodzenie stopu wypełniającego jest niezbędne dla równoczesnego wzrostu. Bez SiO_2 w stopie kryształki wydzielają się bezpośrednio poniżej punktu krzepnięcia ze stopu o małej lepkości. Temperatura jest zdecydowanie za wysoka dla ukierunkowanego narastania innej fazy na powierzchni kryształów substratu.^{3,7}

4. Ferryty

Ciemnoszary kolor typowy dla cementu portlandzkiego pochodzi z silnie anizotropowego pochłaniania światła przez fazę ferrytową. Jednak, roztwory stałe serii $\text{C}_2\text{F}-\text{C}_6\text{AF}$ wykazują zwykle słabą absorpcję anizotropową, a barwa zmienia się od czerwonego do żółtawego brązu. Zgodnie z anizotropową strukturą ferrytów absorpcja jest znacznie silniejsza w przypadku promienia świetlnego drgającego prostopadle do $X(=b)$ niż dla promienia drgającego równolegle do niego {Rys. 4.1. (A) (B) i Rys. 4.4. (A)}.^{4.1, 4.2} Faza ferrytowa wykazuje silną absorpcję anizotropowego światła widzialnego gdy następujące dwa warunki są spełnione {Rys. 4.1. (C) (D) i Rys. 4.4. (B)} (44, 45).

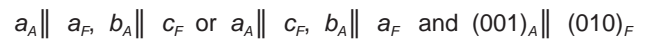
- (1) Mała ilość MgO w roztworze stałym,
- (2) Wystarczająca zawartość tlenu w atmosferze podczas krystalizacji.

Jony Mg zastępują tylko Al i Fe w warstwach oktaedrycznych o strukturze podobnej do perowskitu (44). W warunkach bliskich do równowagowych ilość jonów Mg w jednostce według wzoru $[\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5, 0 \leq x \leq 2/3]$ wynosi 0,044 niezależnie od x . Odpowiada to 0,75% mas. MgO w C_4AF ($x = 0,5$). Brak ładunku dodatniego powstałego w wyniku podstawienia jest zrównoważony przez utlenianie Fe^{3+} do Fe^{4+} w atmosferze o wystarczającej zawartości tlenu. Silna absorpcja w szerokim zakresie widma światła widzialnego związana jest z procesem relaksacji spowodowanym wymianą dodatniej dziury wywołanej wymianą fotonu pomiędzy Fe^{4+} a Fe^{3+} w sąsiedztwie.^{4.3} Zostało to rzeczywiście potwierdzone doświadczalnie, że faza ferrytowa przy dodatku Mg przechodzi przemianę z izolatora do półprzewodnika typu p (45). Anizotropowa struktura ferrytu w połączeniu z jonami Fe^{4+} powoduje silną ab-



Rys. 3.10. Anomalia lepkości stopu wypełniającego {dane Kondo i Choi (43)}. Skład stopu: 54,8 CaO , 22,7 Al_2O_3 , 6,0 SiO_2 , 16,5 Fe_2O_3 (% mas.), który odpowiada składowi stopu współistniejącego z kryształami C_3S , C_2S , C_3A i C_4AF w punkcie niezmiennym (T_f 1338°C)

Fig. 3.10. Viscosity anomaly of the interstitial liquid {data by Kondo and Choi (43)}. The liquid composition is 54.8 CaO , 22.7 Al_2O_3 , 6.0 SiO_2 , 16.5 Fe_2O_3 (mass%), which corresponds to the composition of the liquid coexisting with crystalline C_3S , C_2S , C_3A and C_4AF at invariant point (T_f :1338°C)

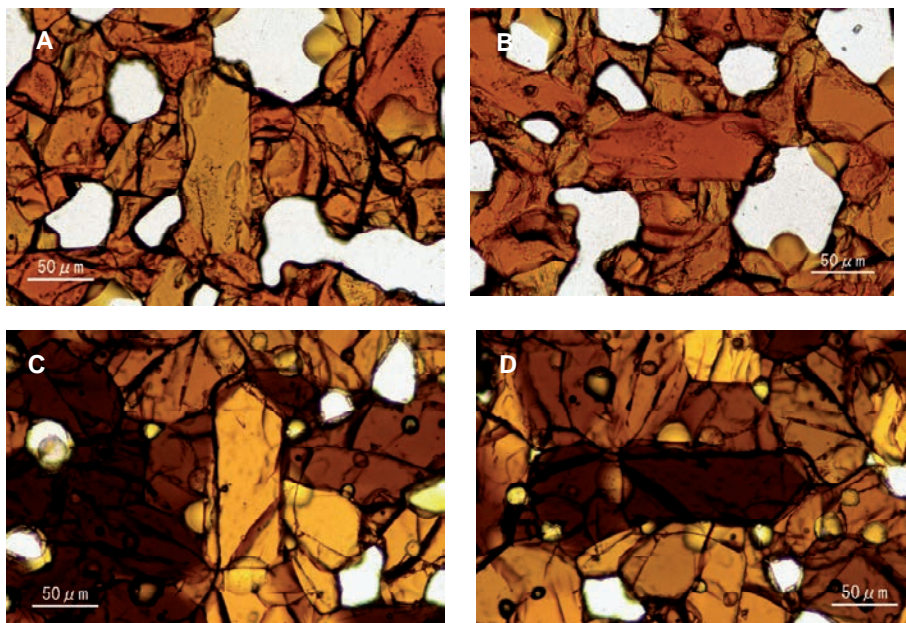


The former two possibilities may equally be realized in the interstitial materials. The alternate layer textures occur when both phases grow in parallel in the above orientations. Large supercooling of the interstitial liquid is a requisite for the parallel growth. Without SiO_2 in the liquid the crystals precipitate just below the freezing point from the liquid of low viscosity. The temperature is conceivably too high for the oriented over growth to occur on the substrate crystal surface of the other phase.^{3,7}

4. Ferrite

The dark gray color proper to Portland cement originates from the strong anisotropic light absorption of the ferrite phase. However, the solid solutions in the system $\text{C}_2\text{F}-\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ are generally weak in anisotropic absorption and the color varies from reddish to yellowish brown. In accordance with the anisotropic ferrite structure the absorption is much stronger for light vibrating perpendicular to $X(=b)$ than for light vibrating parallel to it {Fig. 4.1. (A) (B) and Fig. 4.4. (A)}.^{4.1, 4.2} The ferrite phase shows the strong anisotropic absorption of visible light when the next two conditions are satisfied {Fig. 4.1. (C) (D) and Fig. 4.4. (B)} (44, 45).

- (1) A small amount of MgO in solid solution



Rys. 4.1. Obserwowana na cienkich płytkach absorpcja wielobarwna kryształów C_4AF równoległych do osi b. (A) (B) MgO: 0%, (C) (D) MgO: 0,25%. Kierunek drgań światła przechodzącego: (A) (C) równoległy do osi b, (B) (D) prostopadły do osi b. Obserwacja bez polaroidów

Fig. 4.1. Pleochroic absorption as observed in thin sections of C_4AF crystals cut parallel to the b-axis. (A) (B) MgO: 0%, (C) (D) MgO: 0.25%. Vibration direction of transmitted light: (A) (C) Parallel to the b-axis, (B) (D) Perpendicular to the b-axis. Open polar

sorpcję anizotropową światła widzialnego. Pod tym względem Fe^{2+} zapobiega występowaniu Fe^{4+} ; jego stężenie jest jednak zwykle tak niskie, że wpływ ten jest pomijany. Bez dostatecznej zawartości tlenu w atmosferze brak ładunku dodatniego jest skompensowany przez powstawanie wakancji tlenowych zamiast jonów Fe^{4+} . Faza ferrytowa zachowuje swoją oryginalną barwę czerwonawego do żółtawego brązu, nie wykazując silnej absorpcji anizotropowej. Przewodnictwo właściwe maleje ze spadkiem parcjalego ciśnienia tlenu (Rys. 4.2.). Obie wartości L i b w układzie barw Lab wzrasta odpowiednio ze spadkiem parcjalego ciśnienia tlenu (Rys. 4.3.). Potwierdza to, że ciemniejsza barwa cementu występuje w ścisłym związku z półprzewodnictwem fazy ferrytowej.

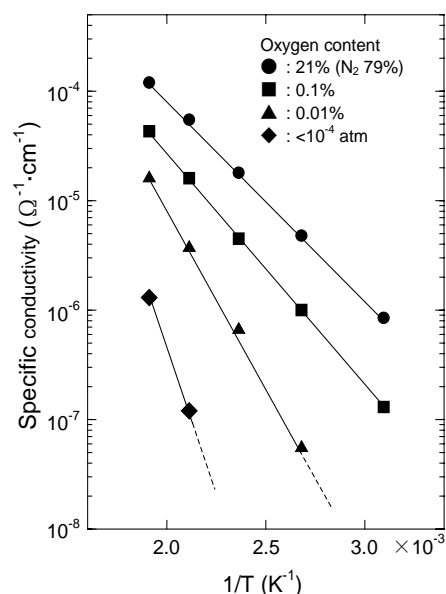
Pewne dwuwartościowe jony inne niż Mg mogą w sposób zrozumiały powodować silną absorpcję anizotropową, na przykład Zn^{2+} wywołuje podobny efekt jak Mg^{2+} (Rys. 4.4. (C)). Brak ładunku dodatniego może zostać inaczej skompensowany niż przez utworzenie Fe^{4+} lub defektów tlenowych. Wprowadzenie Y^{3+} , który selektywnie podstawia Ca w strukturze ferrytu wygasza efekt Mg^{2+} polegający na tworzeniu Fe^{4+} i stąd znacznie zmniejsza anizotropową absorpcję światła (Rys. 4.4. (D)).

W końcu omówimy krótko zagadnienie FeO w klinkierze. We wszystkich 22 badanych próbkach klinkieru stosunek FeO do sumy tlenków (FeO i Fe_2O_3) wynosił średnio 8,3% masowych (44). W odniesieniu do zawartości FeO wykazuje on bliską korelację pomiędzy klinkierami i krzemianami. Średni stosunek $FeO / (FeO + Fe_2O_3)$ w krzemianach wynosił 23%. Fe^{2+} zastępuje wyłącznie Ca^{2+} w krzemianach; alit wykazuje wyraźną tendencję do rozkładu z rosnącą zawartością Fe^{2+} w roztworze stałym. Średni stosunek $FeO / (FeO + Fe_2O_3)$ w substancji wypełniającej wynosił 1,7%.

(2) Sufficient oxygen in the atmosphere during crystallization

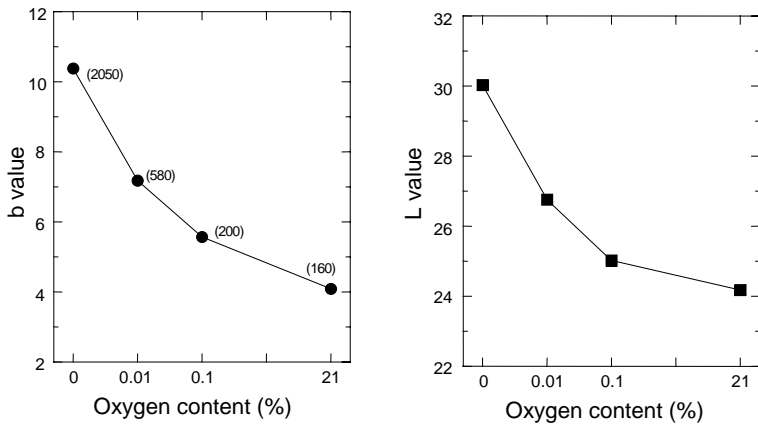
Mg ions replace exclusively the Al- and Fe-sites in the perovskite-like octahedral layers of the ferrite structure (44). Under the conditions close to equilibrium the number of Mg ions in one chemical formula unit $[Ca_2(Fe_{1-x}Al_x)_2O_5, 0 \leq x \leq 2/3]$ is 0.044 irrespective of x. This corresponds to 0.75 mass% of MgO for C_4AF ($x = 0.5$). The deficit of positive charge by the replacement is compensated by the oxidation of Fe^{3+} into Fe^{4+} in the presence of sufficient oxygen in the atmosphere. The strong absorption over a wide spectrum of visible light originates from a relaxation process involving transfer of a positive hole promoted by the photon from Fe^{4+} to Fe^{3+} in the vicinity, i.e., interconversion between Fe^{4+} and Fe^{3+} .^{4,3} In fact, it has been confirmed experimentally that the ferrite phase, when doped with Mg, changes from an insulator to a p-type semiconductor (45). The anisotropic ferrite structure combined with Fe^{4+} ions thus gives rise to the strong anisotropic absorption of visible light. In this

respect Fe^{2+} hinders the occurrence of Fe^{4+} ; its concentration, however, is usually so low that it is negligible in effect. Without sufficient oxygen in the atmosphere the deficit of positive charge is compensated by the formation of oxygen defects instead of Fe^{4+} ions. The ferrite phase retains its original light reddish to yellowish brown color without showing strong anisotropic absorption. The specific conductivity decreases with a decrease in partial oxygen pressure (Fig. 4.2.). Both L- and b-values in the Lab color system



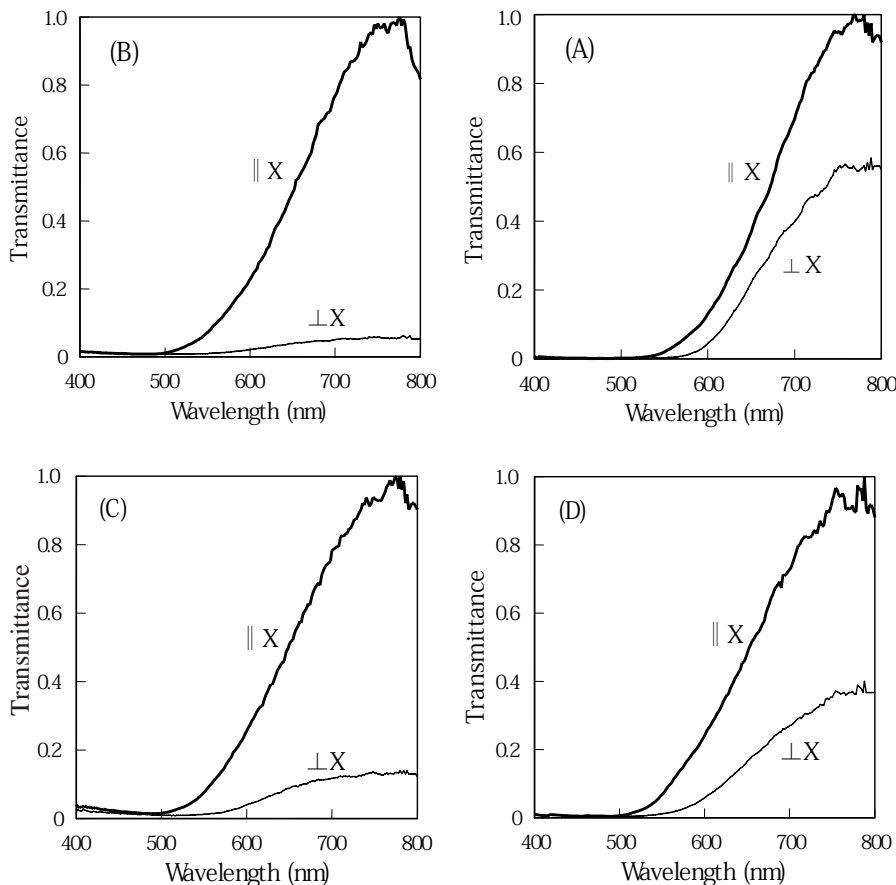
Rys. 4.2. Zmiany przewodnictwa właściwego roztwory stałe C_4AF w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu

Fig. 4.2. Specific conductivity change of C_4AF with partial oxygen pressure



Rys. 4.3. Zmiany barwy roztworów stałych C_4AF z zawartością tlenu w atmosferze wartości b (lewy rysunek), wartości L (prawy). Liczby w nawiasach wskazują stężenie Fe^{2+} w ppm

Fig. 4.3. Color change of C_4AF ss with oxygen content in the atmosphere. b-value (left), L-value (right). Figures in parentheses indicate Fe^{2+} concentration in ppm



Rys. 4.4. Widma transmisyjne C_2F i jego roztworów stałych w kierunkach minimalnej i maksymalnej absorpcji. (A) C_2F , (B) MgO: 1,0% mas., (C) ZnO: 1,0% mas., (D) MgO: 1,0% mas., Y_2O_3 : 2,8% mas.

Fig. 4.4. Transmission spectra of C_2F and its solid solutions in the minimum and maximum absorption directions. (A) C_2F , (B) MgO: 1.0 mass%, (C) ZnO: 1.0 mass%, (D) MgO: 1.0 mass%, Y_2O_3 : 2.8 mass%

Występuje także dobra korelacja dotycząca zawartości FeO w klinkierach i w substancji wypełniającej. Nieco gorsza korelacja niż dla krzemianów może zachodzić z powodu zmiennej równowagi redox w czasie chłodzenia. Powstałe przy małym ciśnieniu parcjalnemu tlenu w głębi pieca wewnątrz dużych bryłek klinkieru ma

increase correspondingly with decreasing partial oxygen pressure (Fig. 4.3.). These facts confirm that color darkening of cements occurs in close association with the semiconductivity of the ferrite phase.

Some divalent ions other than Mg^{2+} may conceivably lead to the strong anisotropic absorption; e.g., Zn^{2+} is similar in effect to Mg^{2+} {Fig. 4.4. (C)}. The deficit of positive charge can be compensated otherwise than the formation of Fe^{4+} or oxygen defects. Introduction of Y^{3+} , which replaces selectively the Ca-sites in the ferrite structure, extinguishes the effect of Mg^{2+} on the formation of Fe^{4+} and thus considerably reduces the anisotropic light absorption {Fig. 4.4 (D)}.

Here we shall refer briefly to the FeO in clinker. For all the 22 clinker samples investigated the ratio of FeO to the total iron oxides ($FeO+Fe_2O_3$) was on the average 8.3% by weight (44). As for the FeO content a very close correlation was observed between the clinkers and the silicates.

The average $FeO/(FeO+Fe_2O_3)$ ratio in the silicates was 23 %. Fe^{2+} replaces exclusively Ca^{2+} in the silicates; alites show a marked tendency toward decomposition with increasing concentration of Fe^{2+} in solid solution. The average $FeO/(FeO+Fe_2O_3)$ ratio in the interstitial materials was 1.7%. There also exists a good correlation as to the FeO content between the clinkers and the interstitial materials. A little lower correlation than for the silicates may have come from the variable redox equilibrium during cooling. Formed under low partial oxygen pressure in the depth of the kiln, the interior of large clinkers is usually yellowish brown in color and higher in FeO content than the exterior. When pulverized and reheated in air, the interior was darkened in color with the FeO content reduced to as low as 200 ppm, about 1/10 of the original level. It is to be noted, however, that FeO has nothing to do with the color of cements in itself and only serves an indicator of partial oxygen pressure in the kiln atmosphere.

5. Clinker liquid

5.1. Physical properties of clinker liquid and minor components

C_3S formation by solid state reaction consists of two steps, i.e., $2C+S=C_2S$ and $C+C_2S=C_3S$. The former reaction is finished within a very short time while the latter is extremely slow; thereby the C_3S formation requires a very long time. The interstitial liquid in clinker serves as an excellent fluxing agent to accelerate the C_3S formation by dissolving both CaO and C_2S and subsequently pre-

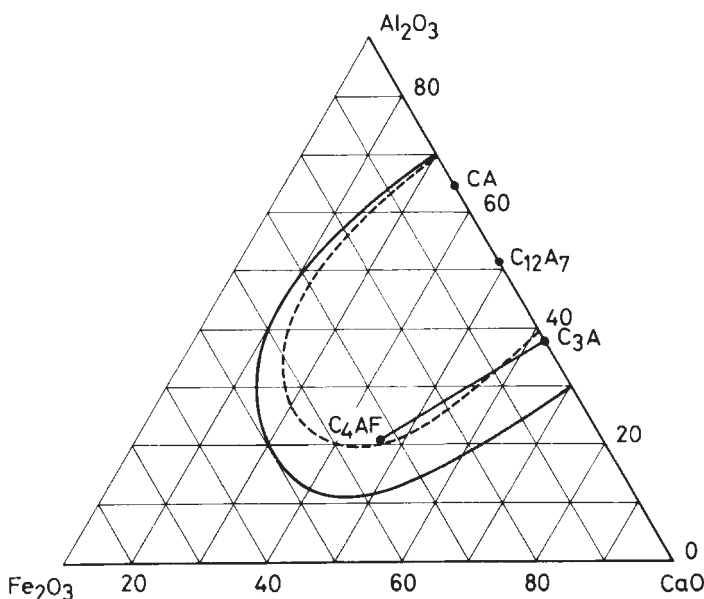
zwykle żółtawo brązowe zabarwienie i większą zawartość FeO niż warstwy zewnętrzne. Gdy zostaje rozdrobnione i powtórnie wyprażone w powietrzu jądro nabiera ciemniejszej barwy przy spadku FeO do tak małej zawartości jak 200 ppm, około 1/10 wartości początkowej. Trzeba jednak zauważyć, że FeO nie ma wpływu na barwę samego cementu i służy tylko jako wskaźnik parcjalnego ciśnienia tlenu w atmosferze piecowej.

5. Stop klinkierowy

5.1. Właściwości fizyczne stopu klinkierowego i składniki uboczne

Powstanie C_3S w wyniku reakcji w stanie stałym składa się z dwóch etapów, a mianowicie $2C + S = C_2S$ i $C + C_2S = C_3S$. Pierwsza reakcja jest zakończona w bardzo krótkim czasie podczas gdy druga jest bardzo powolna; z tego względu powstawanie C_3S wymaga bardzo długiego czasu. Stop wypełniający w klinkierze jest doskonałym topnikiem przyspieszającym powstawanie C_3S w wyniku rozpuszczania obu składników CaO i C_2S z następującym strącaniem C_3S .^{5.1} Dalej, stop wypełniający odgrywa decydującą rolę w klinkieryzacji i po zakrzepnięciu przechodzi sam w ważny składnik klinkieru.

Składniki uboczne w stopie wypełniającym zmieniają jego właściwości fizyczne i z tego względu wpływają na warunki otoczenia we wżroście alitu. Zmianę lepkości stopu z dodatkiem składników ubocznych wyjaśnia się następująco (46, 47).^{5.2} Stop wypełniający jest wysokotemperaturowym roztworem jonowym o małym stopniu polimeryzacji i zachodzi następująca kwasowo - zasadowa równowaga w stopie obejmująca pierwiastki amfoteryczne Me (= Al, Fe).^{5.3}

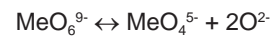


Rys. 5.1. Obszar powstawania szkła w układzie trójskładnikowym CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ w obecności SiO₂. Linia przerywana: 6% SiO₂, linia ciągła: 10% SiO₂

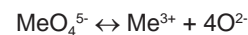
Fig. 5.1. Glass formation region in the ternary system CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ in the presence of SiO₂. Broken line: 6% SiO₂, Solid line: 10% SiO₂

cipitating C_3S .^{5.1} Further, the interstitial liquid plays a crucial role in clinkering and after solidification makes the important clinker constituents in itself.

Minor components in the interstitial liquid modify its physical properties and thus influence the environmental conditions of crystal growth of alites. The liquid viscosity change with the addition of minor components has been explained as follows (46, 47).^{5.2} The interstitial liquid is an ionic high temperature solution low in the degree of polymerization and the following acid-base equilibrium holds in the liquid structure for the amphoteric Me (= Al, Fe) elements.^{5.3}



When MeO_6^{9-} is completely dissociated into Me^{3+} and O^{2-} , the following equation is obtained.



The equilibrium shifts toward left as the free oxygen concentration increases in the liquid. The increase of MeO_4^{5-} low in mobility leads to a viscosity rise. Oxides of s-block elements as alkali and alkaline earth metals tend to liberate oxygen ions easily and thus favor the viscosity increase. Oxides of p-block elements, on the other hand, produce stable complex ions as SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , BO_4^{5-} and reduce the concentration of free oxygen ions. The dissociation of MeO_4^{5-} produces highly mobile Me^{3+} ions and thus decreases the viscosity of the liquid. The acidity or basicity of oxides can be estimated by the M-O bond energy or by the electronegativity in relation to the ionicity or covalency of the bond.^{5.4}

The surface tension of the liquid varies with the migration or adsorption of the minor components to the liquid surface. K and Na, weak in the chemical bond with oxygen in the bulk liquid, tend to migrate to the liquid surface and hence reduce the surface tension. For the s-block elements the surface tension increases with increasing electronegativity of minor elements added; whereas it tends to decrease for the p-block elements as the stable complex ions as SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , BO_4^{5-} migrate to the liquid surface and enhance surface activity. For the d-block elements the surface tension, as well as the viscosity, tends to decrease with increasing acidity of the elements added.

5.2. Formation of glass in clinker

The liquid phase in the ternary CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ system is low in viscosity and easily crystallized even by quenching. However, it can be transformed into glass in the presence of a small amount of SiO₂. With 6 mass% of SiO₂ in the liquid $C_{12}A_7$, CA and the most of C_3A - C_4AF tie line are included in the glass formation region (Fig. 5.1.) (48). The glass shows the lowest melting point at around 6 mass% of SiO₂ and A/F=1.6-1.8 (<1350°C). The refractive index of glass is lowered with increasing SiO₂ content and A/F ratio.

Without SiO₂ the liquid in the system C_3A - C_4AF is completely crystallized even if quenched in water. In the presence of 2 mass% of SiO₂ it solidifies to glass by quenching in air for the most part of the

Gdy MeO_6^{9-} ulega całkowitej dysocjacji na Me^{3+} i O^{2-} otrzymuje się następującą zależność:



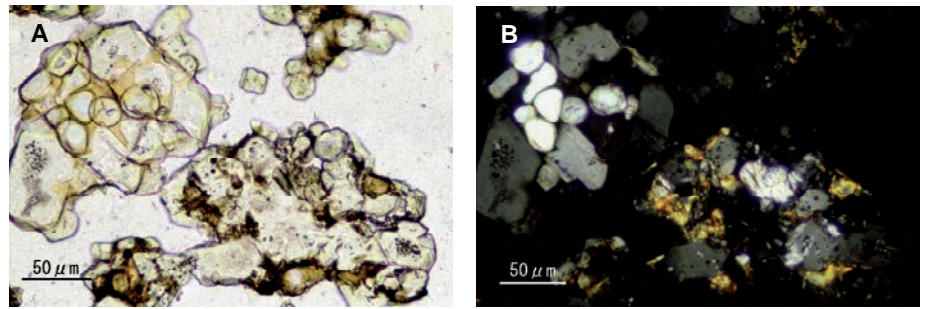
Równowaga przesuwana się w lewą stronę gdy stężenie tlenu wzrasta w stopie. Wzrost MeO_4^{5-} o małej ruchliwości prowadzi do wzrostu lepkości. Tlenki pierwiastków zawierających blok s jak alkalia i metale ziem alkalicznych wykazują tendencję do łatwego uwalniania jonów tlenu i stąd sprzyjają wzrostowi lepkości. Z drugiej strony tlenki pierwiastków zawierających blok p dają trwałe jony kompleksowe na przykład SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , BO_4^{5-} i zmniejszają stężenie wolnych jonów tlenu. Dysocjacja MeO_4^{5-} daje bardzo ruchliwe jony Me^{3+} i w związku z tym zmniejsza lepkość stopu. Kwasowość lub zasadowość tlenków można oszacować w oparciu o energię wiązania M–O lub elektroujemność w zależności od jonowości lub kowalencyjności wiązania.^{5,4}

Napięcie powierzchniowe stopu zmienia się z migracją lub adsorpcją składników ubocznych na powierzchni cieczy. K i Na dające słabe wiązanie z tlenem w stopie wykazują tendencję do migracji na powierzchnię stopu i z tego względu zmniejszają napięcie powierzchniowe. W przypadku pierwiastków posiadających orbitale walencyjne s napięcie powierzchniowe wzrasta z wzrastającą elektroujemnością dodanych składników ubocznych; podczas gdy wykazuje tendencję spadkową w przypadku pierwiastków mających blok p jak trwałe aniony SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , BO_4^{5-} migrujące na powierzchnię stopu i zwiększające aktywność powierzchniową. W przypadku pierwiastków posiadających blok d napięcie powierzchniowe, jak również lepkość, wykazują tendencję malejącą ze wzrostem kwasowości dodanych pierwiastków.

5.2. Powstawanie szkła w klinkierze

Faza ciekła w układzie trójskładnikowym $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ma małą lepkość i łatwo krystalizuje, nawet w przypadku zamrażania. Jednak może ona zostać przeprowadzona w szkło w obecności małej ilości SiO_2 . Gdy stop C_{12}A_7 zawiera 6% mas. SiO_2 , CA i większość linii łączącej $\text{C}_3\text{A-C}_4\text{AF}$ należą do obszaru powstawania szkła (rys. 5.1.) (48). Szkło wykazuje najniższy punkt topnienia gdy zawiera około 6% mas. SiO_2 i $A/F = 1,6-1,8$ ($< 1350^\circ\text{C}$). Współczynnik załamania szkła zmniejsza się ze wzrostem zawartości SiO_2 i stosunkiem A/F. Bez SiO_2 faza ciekła w układzie $\text{C}_3\text{A-C}_4\text{AF}$ ulega całkowitej krystalizacji nawet gdy jest gwałtownie chłodzona w wodzie. W obecności 2% mas. SiO_2 ulega zakrzepnięciu w szkło w przypadku zamrażania w powietrzu w przeważającej części układu. Stop wypełniający w klinkierach przemysłowych, którego skład leży blisko linii łączącej $\text{C}_3\text{A-C}_4\text{AF}$ i zwykle zawiera 5–6% mas. SiO_2 praktycznie spełnia warunki pozwalające na zeszklenie. Alkalia występujące w małej ilości mogą także sprzyjać powstawaniu szkła poprzez zwiększenie lepkości stopu.

Na rysunku 5.2. pokazano zeszkloną substancję wypełniającą



Rys. 5.2. Zeszkłona substancja wypełniająca w pyłe klinkierowym zawracanym do pieca i powtórnie stopionym. (A) Obserwacja bez polaroidów, (B) skrzyżowane polaroidy

Fig. 5.2. Vitrified interstitial materials in clinker dusts returned to the kiln and remelted. (A) Open polar, (B) Crossed polars

system. The interstitial liquid in works clinker, which lies near the tie line $\text{C}_3\text{A-C}_4\text{AF}$ in composition and usually contains 5-6 mass% of SiO_2 , practically satisfies the requisites for glassification. Alkalis present in a small quantity may also favor the glass formation by increasing the viscosity of the liquid.

Figure 5.2. shows the glassified interstitial materials in the clinker dust, which seems to have been returned from the quenching cooler to the kiln of high temperature atmosphere and then quenched.^{5,5} In normal Portland cement clinker the glassy phase may conceivably occur from the residual liquid in which the non-crystallizable clusters rich in SiO_2 are concentrated, though not yet identified microscopically. The glassy phase was chemically extracted from clinker, which contained about 10 mass% of SiO_2 (49). The interstitial liquid with $A/F > 1.38$ primarily precipitates C_3A on cooling. It was reported that the residual liquid enriched with the ferrite component produced a glass when quenched at this early stage of crystallization (50).^{5,6}

6. Kinetics of clinker formation

6.1. Two-stage formation of alites

The rate-determining step of clinker formation lies in the reaction $\text{C}+\text{C}_2\text{S} = \text{C}_3\text{S}$. The Jander and the Ginstling-Brounshtein equations are widely used in processing the kinetic data, though many other kinetic equations are currently available.^{6,1} All the equations give close agreement with the observed values and lead to the conclusion that the rate limiting process is the diffusion of CaO in the interstitial liquid.^{6,2} To optimize the actual clinker burning in the kiln we need such kinetic equations as contain not only reaction time but also temperature as parameters. Even in those cases the data are usually processed by the equations for isothermal burning (51).

The alite formation in Portland cement clinker consists of two distinct stages widely different in the reaction rate (Fig. 6.1.) (52, 53, 54). On heating the raw mix at elevated temperatures alites precipitate extremely quickly making use of the finest components in the raw mix. The dense layers of alites formed in close contact with the CaO clusters decelerate the subsequent reaction to a considerable degree by decreasing the cross section and increasing the distance

w pyłe klinkierowym, który prawdopodobnie uległ zawróceniu z szybko chłodzącego chłodnika do wysokotemperaturowej części pieca, a następnie zamrożony.^{5,5} W klasycznym klinkierze cementu portlandzkiego faza szklista może przypuszczalnie powstawać z reszkowego stopu, w którym skupiły się nie ulegające krystalizacji klasterki bogate w SiO₂, jednak nie wykryte pod mikroskopem. Faza szklista została chemicznie wyekstrahowana z klinkieru i zawierała około 10% mas. SiO₂ (49). Stop wypełniający o A/F > 1,38 pierwotnie wydziela C₃A przy chłodzeniu. Podano, że reszkowy stop wzbogacony w żelazo daje szkło przy zamrażaniu w tym początkowym stadium krystalizacji (50).^{5,6}

6. Kinetyka powstawania klinkieru

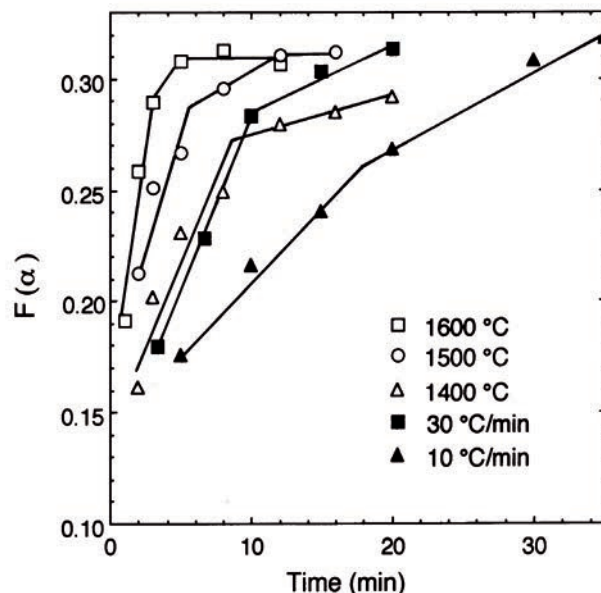
6.1. Dwa etapy powstawania alitu

Etapem wyznaczającym szybkość powstawania klinkieru jest reakcja $C + C_2S = C_3S$. Równania Jandera i Ginstlinga - Brounshteina są często stosowane do przetwarzania danych kinetycznych, chociaż wiele innych równań kinetycznych jest znanych.^{6,1} Wszystkie równania wykazują dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi i prowadzą do wniosku, że procesem określającym szybkość jest dyfuzja CaO w stopie wypełniającym.^{6,2} W celu optymalizacji wypalania klinkieru w piecu niezbędne jest takie równanie kinetyczne, które zawiera nie tylko czas reakcji lecz również temperaturę jako parametr. Nawet w tych przypadkach dane są zwykle przetwarzane za pomocą równań dla izotermicznego wypalania (51).

Powstawanie alitu w klinkierze cementu portlandzkiego składa się z dwóch wyraźnych etapów znacznie różniących się szybkością reakcji (rys. 6.1.) (52, 53, 54). Przy ogrzewaniu mieszaniny surowcowej w podwyższonych temperaturach alit strąca się bardzo szybko wykorzystując najdrobniejsze składniki mieszaniny: zwarte warstwy alitu utworzone w bliskim sąsiedztwie z klasterkami CaO w znacznym stopniu zmniejszają szybkość późniejszej reakcji poprzez zmniejszenie przekroju poprzecznego i zwiększenie drogi dyfuzji CaO.^{6,3} Tak rozpoczyna się drugi etap powstawania alitu. Pod tym względem badania kinetyczne stosujące pary substancji, w których zachodzi dyfuzja takie jak CaO i C₃S + stop (b) i C₂S + C₃S + stop (c) lub CaO + stop (a - b) oraz C₂S + stop (c - d) powinny być przypisane do drugiego etapu reakcji (rys. 6.2.). W pierwszym etapie reakcja przebiega tak szybko, że trudno jest zmierzyć dokładnie jej szybkość. Energia aktywacji została oszacowana jako równa około 160 kJ/mol w zgodności z jej wartością dla wymiany jonów Ca w stopie wypełniającym (53).

6.2. Kinetyka powstawania klinkieru i pokrój alitu

Występuje pewna zależność pomiędzy kinetyką powstawania alitu i pokrojem jego kryształów. Gdy stała szybkości reakcji w pierwszym etapie maleje, rodzaj wzrostu kryształów ulega zmianie od I do II i dalej do III. Największa szybkość reakcji występuje gdy drobne cząstki CaO o małej krystaliczności reagują ze stopem wypełniającym o małej lepkości i dużym napięciu powierzchniowym (46). Migrujący głęboko do wnętrza klasterków CaO przez kapilary stop dysperguje ziarna na bardzo małe cząstki co przyspiesza



Rys. 6.1. Przykład prostych Ginstlinga – Brounshteina szybkości powstawania klinkieru α . Ogrzewanie izotermiczne (□○△). Ogrzewanie ze stałą szybkością pomiędzy 1300°C i 1600°C (■▲). $F(\alpha) = 1 - 2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3} = (k/r^2)t$

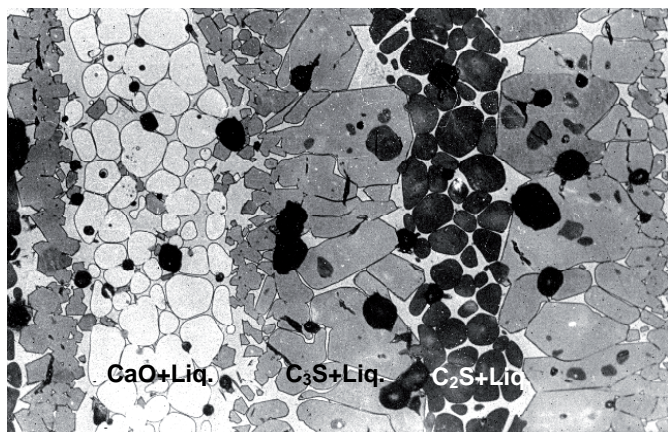
Fig. 6.1. An example of Ginstling-Brounshtein plot of the clinker formation rate α . Isothermal firing (□○△). Firing at constant heating rates between 1300°C and 1600°C (■▲). $F(\alpha) = 1 - 2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3} = (k/r^2)t$

of CaO diffusion.^{6,3} Thus begins the second stage of alite formation. In this respect the kinetic studies using a diffusion couple such as CaO+C₃S+ Liq.(b) and C₂S+C₃S+Liq.(c) or CaO+Liq.(a-b) and C₂S+Liq.(c-d) are to be ascribed to the second stage of reaction (Fig. 6.2.). In the first stage the reaction proceeds so fast that it is difficult to measure the reaction rate accurately. The activation energy was estimated to be ca.160 kJ/mol in agreement with that of Ca ion transfer in the interstitial liquid (53).

6.2. Kinetics of clinker formation and fine textures of alites

A certain parallel relation exists between the kinetics of alite formation and the crystalline textures of alites. As the reaction rate constant in the first stage decreases, the category of crystal growth changes from I to II and further to III. The highest reaction velocity may be obtained when fine CaO particles of low crystallinity interact with the interstitial liquid of low viscosity and high surface tension (46). Penetrating deep into the interior of the CaO clusters through capillaries, the liquid disperses grains into minute blocks and thus accelerates the dissolution of CaO. The clinkering reaction is practically complete in the first stage. Such circumstances give rise to high initial C₃S super-saturation in favor of the environmental conditions of crystal growth ascribable to the category I. Any one of those factors as use of less reactive raw mix, presence of particular minor components, prolonged heating below the liquid formation temperature and fall in maximum firing temperature increases the ratio of the second stage in the entire reaction process. The initial C₃S supersaturation is reduced accordingly with the category change in growth environment (53).

Figure 6.1. shows that with isothermal firing at 1600°C the alite



Rys. 6.2. Powstawanie alitu w próbce „sandwichowej” (CaO+stop) i (C₂S+stop). Za pozwoleniem od dr Chromý

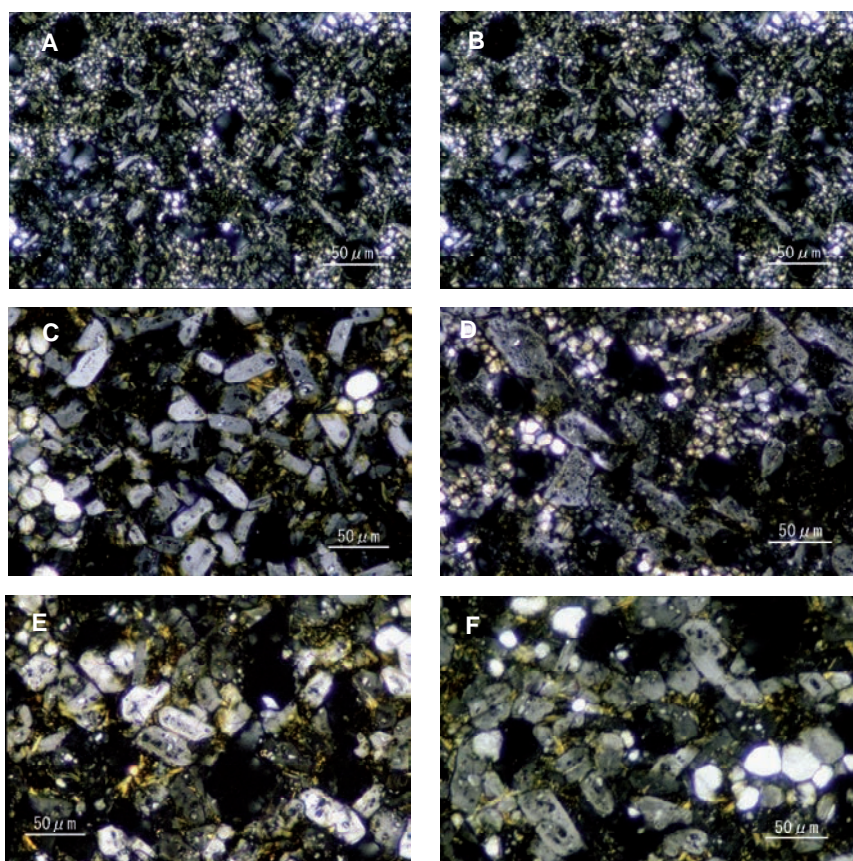
Fig. 6.2. Formation of alites by using sandwiches of (CaO+Liq.) and (C₂S+Liq.). By courtesy of Dr.Chromý

rozpuszczanie CaO. Proces klinkieryzacji jest praktycznie zakończony w pierwszym etapie. Takie warunki dają duże początkowe przesycenie w stosunku do C₃S, korzystne dla warunków zewnętrznych wzrostu kryształów przypisywanych do rodzaju I. Natomiast takie czynniki jak zestaw surowcowy o mniejszej reaktywności, obecność pewnych składników ubocznych, przedłużone wygrzewanie w temperaturze niższej od powstawania stopu i spadek maksymalnej temperatury prażenia zwiększa udział drugiego rodzaju w całym przebiegu reakcji. Początkowe przesycenie w stosunku do C₃S jest zmniejszone zgodnie ze zmianą rodzaju w środowisku wzrostu (53).

Na rysunku 6.1. pokazano, że w przypadku izotermicznego prażenia w 1600°C powstawanie alitu zostało zakończone w niezwykle krótkim okresie. Kryształy alitu, początkowo cienkie płytki, zwiększają grubość na płaszczyźnie podstawowej z wyraźnymi ścianami piramidalnymi [rys. 6.3. (A) (B)]. Przedłużone wygrzewanie powoduje znaczny wzrost ziaren dzięki starzeniu Ostwalda [rys. 6.3. (C)]. Wzrost w takich warunkach otoczenia należy do rodzaju I. Ze spadkiem temperatury prażenia do 1400°C powstawanie alitu zachodziło równocześnie według pierwszego i drugiego rodzaju. Kryształy wyrosłe nietrwale do dużych rozmiarów świadczą o wzroście rodzaju II. Zewnętrzny obszar kryształów wzrastał trwale i osiągnął częściowo wykształcone ściany [rys. 6.3. (D)]. Gdy zestaw surowcowy wygrzewano w warunkach stałej szybkości wzrostu temperatury wynoszącej 30°C/min w zakresie 1300°C do 1600°C i zarodkowanie i zrost trwały aż do wyższej temperatury. Wszystkie kryształy miały dobrze wykształcone ściany i występowały głównie w fazie M₃, a tylko wyjątkowo w jądrze w M₁ [rys. 6.3. (E)]. W przypadku mniejszej szybkości

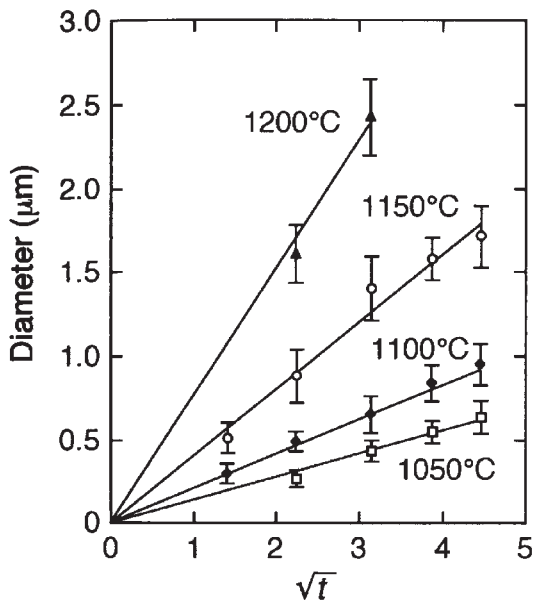
formation was complete within an extremely short period of time. The alite crystals, initially thin plates, grew thick on the basal plane with distinct pyramidal faces {Fig. 6.3 (A) (B)}. Prolonged firing gave rise to marked grain growth due to the Ostwald ripening {Fig. 6.3. (C)}. Such environmental conditions of growth are evidently ascribable to the category I. With a decrease of firing temperature to 1400°C the alite formation occurred in both the first and the second stages. The crystals grown large unstably show every indication of the category II. The outermost part the crystals was grown stably and partially faceted {Fig. 6.3. (D)}. When the raw mix was fired at a constant heating rate of 30°C/min from 1300°C to 1600°C, both the nucleation and the growth lasted up to elevated temperatures. The crystals are all well faceted, consisting mostly of M₃ with M₁ occasionally occurring in the core {Fig. 6.3. (E)}. At a slower heating rate of 10°C/min the crystals were grown stably throughout with the textures typical of the category III {Fig. 6.3. (F)}. The birefringence of M₃ is generally low because of the alite precipitation having occurred mostly at low temperatures.

The recrystallization or grain growth of CaO after decarbonation of CaCO₃ greatly influences both the formation velocity and the crystalline textures of alites. Figure 6.4. exemplifies the grain



Rys. 6.3. Tekstura krystaliczna alitu w klinkierach przygotowanych laboratoryjnie. (A) (B) (C) Izotermiczne wygrzewanie w 1600°C w ciągu 1, 2 i 8 minut, (D) izotermiczne wygrzewanie w 1400°C 8 min, (E) (F) ogrzewanie ze stałą szybkością 30°C/min i 10°C/min pomiędzy 1300°C i 1600°C. Skład klinkieru: SiO₂ 22,94, Al₂O₃ 5,46, Fe₂O₃ 3,04, CaO 66,56, MgO 0,60, Na₂O 0,40, K₂O 0,60 (% mas.)

Fig. 6.3. Crystalline textures of alites in laboratory-prepared clinkers. (A)(B)(C) Isothermally fired at 1600°C for 1, 2 and 8min; (D) Isothermally fired at 1400°C for 8min; (E)(F) Fired at constant heating rate of 30°C/min and 10°C/min between 1300°C and 1600°C. Clinker composition: SiO₂ 22,94, Al₂O₃ 5,46, Fe₂O₃ 3,04, CaO 66,56, MgO 0,60, Na₂O 0,40, K₂O 0,60(mass%)



Rys. 6.4. Wzrost ziarna CaO z czasem (t:min) po rozkładzie CaCO₃

Fig. 6.4. Grain growth of CaO with time (t:min) after decomposition of CaCO₃

ogrzewania wynoszącej 10°C/min kryształy wzrastały trwale osiągając pokrój typowy dla rodzaju III {rys. 6.3. (F)}. Dwójłomność M₃ jest zwykle mała ponieważ wytrącanie alitu zachodziło głównie w niskich temperaturach.

Rekrytalizacja lub wzrost ziarn CaO po rozkładzie CaCO₃ wpływa znacznie na szybkość powstawania i pokrój kryształów alitu. Rysunek 6. 4. pokazuje przykład wzrostu ziarn CaO w przypadku izotermicznie prażonego węgla wapnia. $D^2 = k(T)t$ (k – stała, T – temperatura) jest zależnością wymiaru ziarna (D) i od czasu (t) (53). Proces rekrytalizacji jest kontrolowany dyfuzją własną jonów Ca.

Wstępne wygrzewanie zestawu surowcowego poniżej temperatury powstawania stopu zwiększa regularność i wzrost ziaren CaO, a w połączeniu z następującym później ogrzewaniem do podwyższonych temperatur, daje kryształy alitu o różnorodnym pokroju. Na rysunku 6.5. (A) pokazano ality w klinkierze podgrzewanym z szybkością 30°C/min od 1300°C do 1600°C, po wstępnym ogrzewaniu zestawu surowcowego w 1150 przez 5 minut. Porównanie z rysunkiem 6.3. (E) pokazuje zmianę rodzaju wzrostu z III do II po wstępnym ogrzewaniu. W przypadku rekrytalizacji CaO maksimum rozpuszczalności może przesunąć się do wyższych temperatur z równoczesnym zwiększeniem szybkości rozpuszczania {porównaj rysunek 6.1. z rysunkiem 6.3. (D)}. Z drugiej strony przy małej szybkości ogrzewania wynoszącej 10°C/min szybkość rozpuszczania pozostaje cały czas mała i pokrój kryształów jest typowy dla rodzaju III wzrostu {rysunek 6.5. (B)}. Ogólnie warunki otoczenia odpowiadające wzrostowi kryształów należącemu do rodzaju II występują gdy zestaw surowcowy

growth of CaO for isothermally fired calcium carbonate. $D^2 = k(T)t$ (k: constant, T: temperature) holds between the grain diameter (D) and the heating time (t) (53). The recrystallization process is controlled by the self-diffusion of Ca ions.

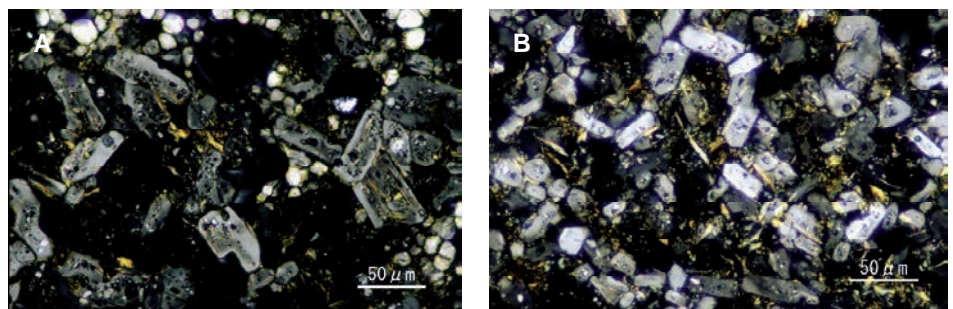
Preheating of the raw mix below the liquid formation temperature encourages the perfection as well as the grain growth of CaO and, in connection with the subsequent heating up to elevated temperatures, produces a variety of crystalline textures of alites. Figure 6.5. (A) shows the alites in clinker fired at 30°C/min from 1300°C up to 1600°C after preheating the raw mix at 1150°C for 5 min. Comparison with Fig. 6.3. (E) shows the category change from III to II after the preheating. With the recrystallization of CaO the dissolution peak may have shifted toward higher temperatures with a concurrent increase in the rate of dissolution {cf. Fig. 6.1. and Fig. 6.3. (D)}. At a heating rate as low as 10°C/min, on the other hand, the dissolution rate remains low throughout and the crystalline textures are those typical of the category III {Fig. 6.5. (B)}. In general, the environmental conditions of crystal growth as represented by the category II tends to occur when the raw mix is preheated long below the liquid formation temperatures and then heated quickly up to the maximum firing temperatures.

7. Clinkering and grinding

7.1. Clinkering process

Usually portland cement clinkers from the modern manufacturing process show an extremely wide size distribution from coarse to fine particles. The textures and chemical compositions of clinkers vary noticeably with size. Making use of such character change of clinker with size, we can retrace and further reproduce the clinkering process in the kiln (55, 56).

Figure 7.1. illustrates the percentage variation of some minor components with clinker size. A very high correlation exists between K₂O and SO₃ (Fig. 7.2.). Both components decrease monotonously with decreasing clinker size, so that they can be used as a good indicator of the clinkering process in the kiln along with the crystalline textures of alites. In other words, clinkers close in K₂O or SO₃ content are considered to have been produced almost concurrently under similar environmental conditions. In this connection it is to



Rys. 6.5. Kryształy alitu w klinkierze ogrzewanym od 1300°C do 1600°C z szybkością (A) 30°C/min i (B) 10°C/min po wstępnym wygrzewaniu zestawu surowcowego w 1100°C przez 5 min

Fig. 6.5. Alite crystals in clinker fired between 1300°C and 1600°C at (A) 30°C/min and (B) 10°C/min after preheating the raw mix at 1100°C for 5 min

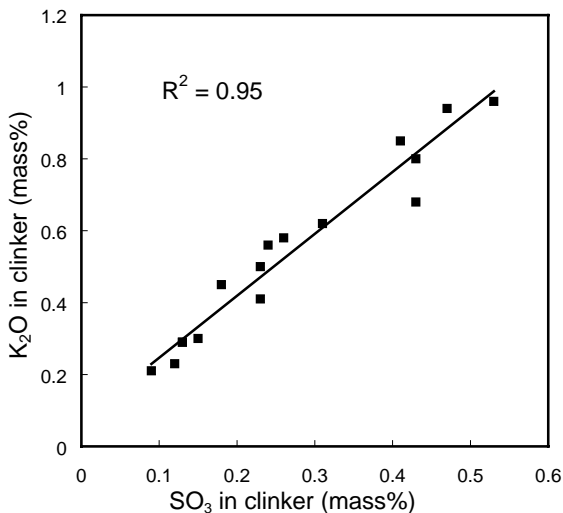
jest długo wygrzewany poniżej temperatury powstawania fazy ciekłej, a następnie podgrzany szybko do maksymalnej temperatury prażenia.

7. Klinkierozacja a mielenie

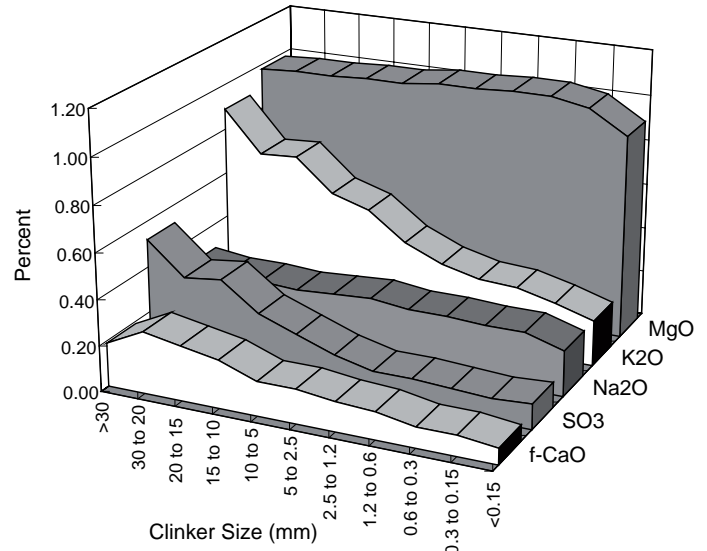
7.1. Proces klinkierozacji

Zwykle klinkier cementu portlandzkiego z nowoczesnych procesów produkcyjnych wykazują szeroki rozkład ziarnowy, od grubszych do drobnych ziarn. Tekstura i skład chemiczny klinkierów zmienia się znacznie z wymiarami. Wykorzystując ten charakter zmian z wielkością ziaren klinkieru możemy odtworzyć i naśladować proces klinkierozacji w piecu (55, 56).

Rysunek 7.1. pokazuje wahania zawartości wybranych składników ubocznych w zależności od wymiarów ziarn klinkierowych. Bardzo dobra korelacja występuje pomiędzy K_2O i SO_3 (rysunek 7.2.). Oba składniki maleją monotonicznie wraz ze zmniejszaniem wymiarów ziarn klinkierowych w związku z tym mogą one być wykorzystane jako dobry wskaźnik procesu klinkierozacji w piecu wraz z pokrojem kryształów alitu. Innymi słowy można uważać, że klinkier o bliskiej zawartości K_2O i SO_3 zostały wyprodukowane nieomal w tym samym czasie, w podobnych warunkach otoczenia. W związku z tym, trzeba podkreślić, że oba składniki mają znacznie różniącą się zawartość w wewnętrznych i zewnętrznych partiach dużych granул klinkierowych (rysunek 7.3.). Z drugiej strony Na_2O oraz MgO wykazują praktycznie tę samą zawartość niezależnie od wymiarów ziarn klinkieru. W związku z tym, że są one składnikami stopu wypełniającego oznacza to, że ich zawartość w stopie pozostaje stała podczas całego procesu klinkierozacji. W drobnych cząstkach klinkieru zawartość MgO i Na_2O nieznacznie wzrasta w związku z małym wzrostem ilości fazy ciekłej (55).^{7.1} Tak więc K_2O i Na_2O zachowują się bardzo różnie podczas klinkierozacji. K_2O łączy się głównie z SO_3 i wykazuje silną tendencję do wywoływania likwacji stopu; natomiast Na_2O może być trwałym składnikiem stopu wypełniającego z powodu podobieństwa promienia



Rys. 7.2. Korelacja zawartości K_2O i SO_3 w klinkierze
Fig. 7.2. Correlation between K_2O and SO_3 in clinker

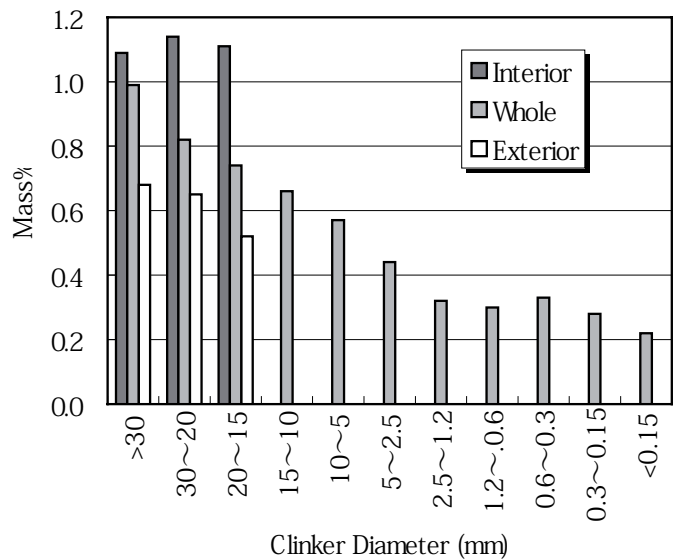


Rys. 7.1. Zmiany zawartości domieszek w funkcji wielkości granул klinkieru

Fig. 7.1. Variation of minor component content with clinker diameter

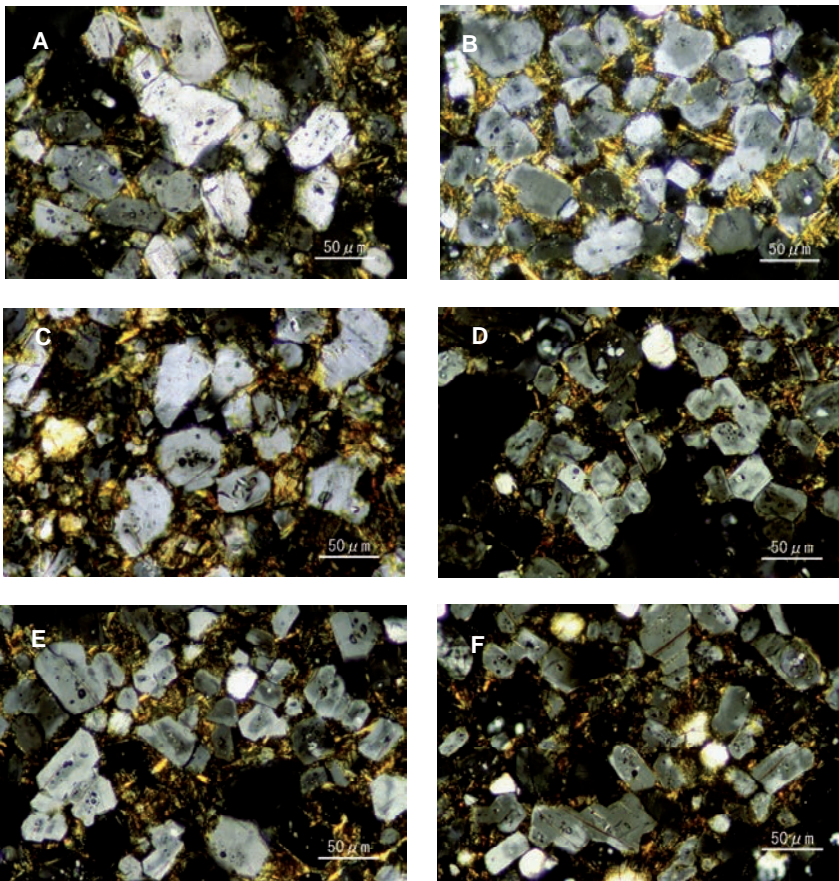
be noted that both components are widely different in content between the inner and outer parts of large clinkers (Fig. 7.3.). On the other hand, both Na_2O and MgO are practically unchanged in content irrespective of clinker size. Since they are constituents of the interstitial liquid, this means that their concentration in the interstitial liquid remains the same throughout the entire course of clinkering. For the fine clinker particles MgO and Na_2O increase a little in amount in association with the slight increase in the liquid phase content (55).^{7.1} Thus K_2O and Na_2O are widely different in behavior during clinkering. K_2O combines preferentially with SO_3 and shows a strong tendency toward liquid phase separation; whereas Na_2O can be a stable constituent of the interstitial liquid because of the similarity in ionic radius between Na and Ca.

Such volatile components as K_2O , Na_2O and SO_3 , evaporated in the high temperature burning zone and deposited on the raw mix



Rys. 7.3. Wielkość granул klinkierowych i zawartość K_2O ; ■ wnętrze, ■ cała granula, □ warstwa zewnętrzna

Fig. 7.3. Clinker diameter and K_2O content



Rys. 7.4. Wielkość klinkieru i tekstura krystaliczna alitu (A) 30-20 mm średnicy, wewnątrz; (B) 30-20 mm średnicy, warstwa zewnętrzna; (C) 20-15 mm, wewnątrz; (D) 20-15 mm, warstwa zewnętrzna; (E) 10-5 mm, (F) 1,2-0,6 mm

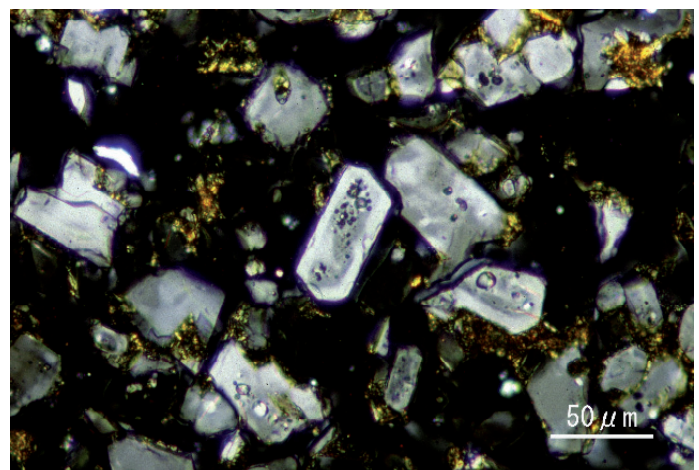
Fig. 7.4. Clinker size and crystalline textures of alites. (A) 30-20 mm ϕ , interior; (B) 30-20 mm ϕ , exterior; (C) 20-15 mm ϕ , interior; (D) 20-15 mm ϕ exterior; (E) 10-5 mm ϕ ; (F) 1.2-0.6 mm ϕ

jonowego Na do Ca.

Takie składniki lotne jak K_2O , Na_2O i SO_3 sublimują w wysokiej temperaturze w strefie spiekania pieca i osadzają się na cząstkach surowca w wymienniku ciepła lub wewnątrz pieca, tworzą stop o niskim punkcie topnienia ze wzrostem temperatury i sprzyjają koagulacji cząstek zestawu surowcowego. Rozdział według wymiarów wywołany obrotami pieca powoduje wzbogacenie w CaO i ziarna krzemionki z zestawu warstwy powierzchniowej przesuwanego się materiału, a także w cząstki bogate w składniki lotne, które uległy koagulacji. W związku z rzeczywistą zawartością fazy ciekłej na powierzchni materiału proces klinkieryzacji przebiega głównie pomiędzy tymi gruboziarnistymi składnikami. Intensywne ruchy promieniowe zestawu surowcowego takie jak opadanie kaskadowe i toczenie się na powierzchni materiału prowadzi do powstawania dużych i zbitych granul klinkieru. Są one bogate w K_2O i SO_3 i zawierają klastery wolnego wapnia i belitu pochodzące z dużych cząstek CaO i ziarn krzemionki. Utworzony ze stosunkowo grubo-ziarnistych składników zestawu surowcowego, alit osiąga większe wymiary, od tego który powstaje w późniejszej fazie {rysunek 7.4. (A) (C)}. W związku z tym, że zestaw surowcowy jest ogrzewany szybko na powierzchni materiału, kryształy alitu mają tendencję do nietrwałego wzrostu w jądrze (patrz punkt 6.2.). Nietrwały wzrost, gdy trwa dłużej, powoduje znaczne niere-

in the preheater or in the depth of the kiln, form a liquid of low melting point with rise in temperature and promote the coagulation of raw mix particles. The size segregation due to the kiln rotation causes the surface layer of the moving mass to be enriched with coarse CaO and silica grains in the raw mix as well as those coagulated particles rich in volatile components. With the real occurrence of the liquid phase on the mass surface the clinkering reaction proceeds primarily between those coarse components. The vigorous radial motion of the raw mix such as cascading and rolling on the mass surface leads to the formation of large and dense clinkers. They are rich in K_2O and SO_3 and contain a quantity of free CaO and belite clusters originating from coarse CaO and silica grains. Formed from the relatively coarse components in the raw mix, the alites are larger in size than those to be produced in the later stage {Fig. 7.4. (A) (C)}. Since the raw mix is heated rapidly on the mass surface, the alite crystals tend to grow unstably in the core (Refer to 6.2.). The unstable growth, when prolonged, results in the marked morphological irregularity despite the subsequent stable growth in the periphery. With the axial movement of the raw mix minute clinker particles are formed in quantities inside the mass. They cover thick the formerly grown clinkers and constitute the porous exterior, which, as compared with the interior, is definitely low in K_2O and SO_3 concentration and scarce in free CaO. The belite grains are well dispersed without forming clusters.

The alites are grown stably from the beginning and often found zoned {Fig. 7.4. (B) (D)}. The crystals are apparently smaller in size than in the interior.



Rys. 7.5. Pokrój kryształów alitu występującego w pyłe (<0,15 mm). Kryształy zonalne, zawierające fazy M_1 i M_3 w postaci plam o różnym stopniu szarości

Fig. 7.5. Crystalline textures of alites observed in the dust components (<0.15 mm ϕ). Zoned crystals are mixed besides alites consisting of both M_1 and M_3 in patches

gularności morfologiczne, pomimo późniejszego trwałego wzrostu na obrzeżach. Równocześnie z osiowym ruchem zestawu surowcowego powstają małe cząstki klinkieru w znacznej ilości we wnętrzu materiału. Pokrywają one grube, uprzednio uformowane, granule klinkieru i tworzą porowaty obszar zewnętrzny, który, w porównaniu z obszarem wewnętrznym, jest znacznie uboższy w K_2O i SO_3 oraz ubogi w wolne CaO . Ziarna belitu są rozproszone i nie tworzą klastersów. Alit wykazuje trwały wzrost od początku i często występują formy zonalne {rysunek 7.4. (B) (D)}. Kryształy są wyraźnie mniejszych rozmiarów niż we wnętrzu.

Duże granule klinkieru pozostają w dolnej części poruszającego się materiału. W tej fazie rozpoczyna się powstawanie średnich ziaren klinkieru {rysunek 7.4. (E)}, który wykazuje małe różnice w składzie chemicznym, szczególnie w zawartości K_2O i SO_3 , z zewnętrznymi obszarami dużych granul klinkieru {rysunek 7.4. (D)}. Pokrój alitu, włączając stosunek M_1/M_3 , jest także bardzo podobny (rysunek 7.6.).

W jądrze poruszającego się materiału ruch promieniowy jest bardzo ograniczony, a małe cząstki klinkieru powstają w dużych ilościach i opuszczają piec bez dalszego wzrostu. Wzrost alitu jest trwały i ze względu na stosunkowo niską temperaturę wypalania, składa się on głównie z fazy M_1 z domieszką fazy M_3 {rysunek 7.4. (F)}.

W odniesieniu do pokroju kryształów alitu składniki pyłu zawierają nie tylko takie małe cząstki jak to podano wcześniej, lecz także fragmenty większych granul klinkieru powstałych we wcześniejszych stadiach (rysunek 7.5.) (57). Najbardziej zewnętrzna warstwa dużych granul klinkierowych, zwykle porowata i słabo związana, wykazuje tendencję do oddzielenia pod wpływem znacznych naprężeń ścinających i dalej rozdrobniona na małe kawałki podczas przemieszczania się do wnętrza.

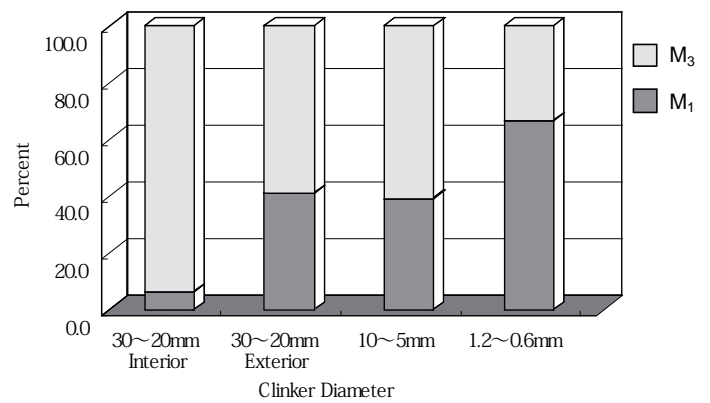
7.2. Mielność klinkieru

Spośród czterech głównych faz klinkierowych belit jak i ferryt wykazują najgorszą mielność. W związku z tym, belit gromadzi się w grubej frakcji zmielonego produktu. Na rysunku 7.7. pokazano klastery belitu wydzielone z faz otaczających we wczesnym stadium mielenia. Rodzaj występowania belitu jest więc jednym z najważniejszych czynników określających mielność klinkierów

Tablica / Table 7.1

GĘSTOŚĆ NASYPOWA I POROWATOŚĆ KLINKIERÓW 1 I 2
BULK DENSITY AND POROSITY FOR CLINKER 1 AND 2

Klinkier Clinker		Część wewnętrzna Inner Part	Część zewnętrzna Outer Part	Cała granula Whole
1	Gęstość nasypowa Bulk Density, g/cm ³	2.67	2.32	2.49
	Porowatość Porosity	0.15	0.27	0.22
2	Gęstość nasypowa Bulk Density, g/cm ³	2.76	2.61	2.67
	Porowatość Porosity	0.13	0.19	0.16



Rys. 7.6. Średnica granul klinkierowych i występowanie faz alitu (zliczenie punktów) (zewnątrzna warstwa) (wnętrze)

Fig. 7.6. Clinker diameter and the constituent phase of alites (by point counting technique)

The clinkers that have grown large come to stay in the lowest part of the moving mass. At this stage begins the formation of medium-sized clinkers {Fig. 7.4. (E)}, which make little difference in chemical composition, particularly in K_2O and SO_3 content, from the exterior of the large clinkers {Fig. 7.4. (D)}. The textures of alites, inclusive of the M_1/M_3 ratio, are very similar, too (Fig. 7.6.).

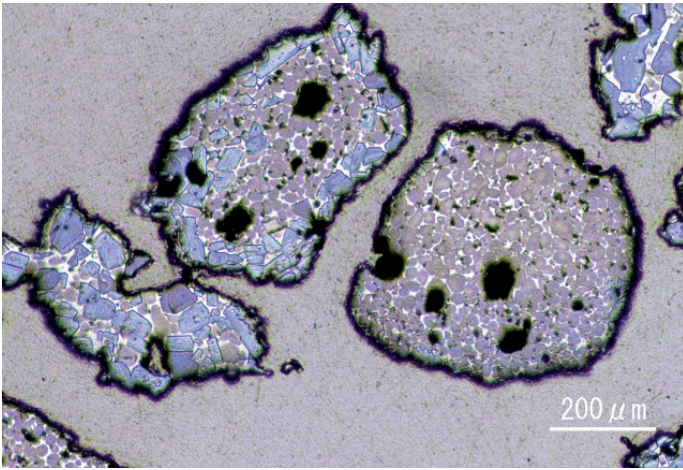
In the core of moving mass the radial motion is very limited and minute clinker particles are produced in large quantities, which are soon discharged from the kiln without growing further. The alites are grown stably and, because of the relatively low burning temperature, consist chiefly of M_1 intermixed with M_3 in patches {Fig. 7.4. (F)}.

In the light of the crystalline textures of alites the dust components include not only such minute particles as stated above but also fragments of larger clinkers produced in the preceding stages (Fig. 7.5.) (57). The outermost part of large clinkers, usually so porous and weakly bonded, tends to be separated under strong shearing stress and further fractured into small pieces while percolating inward.

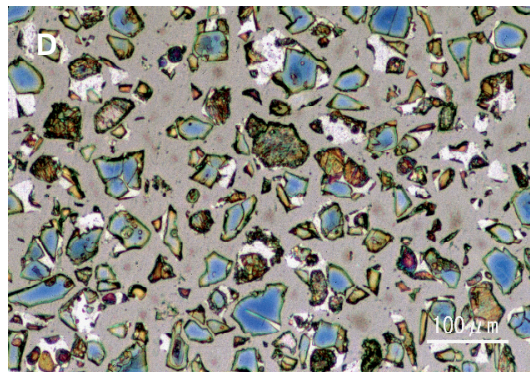
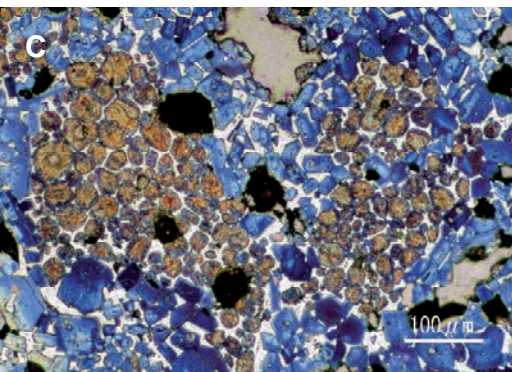
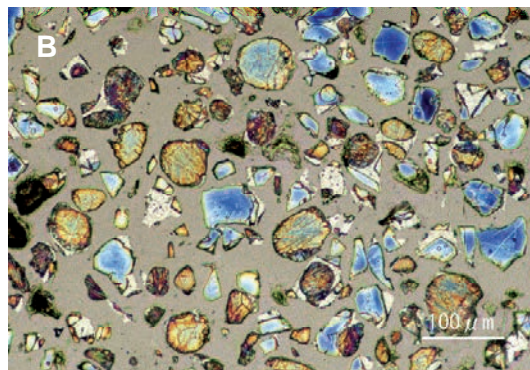
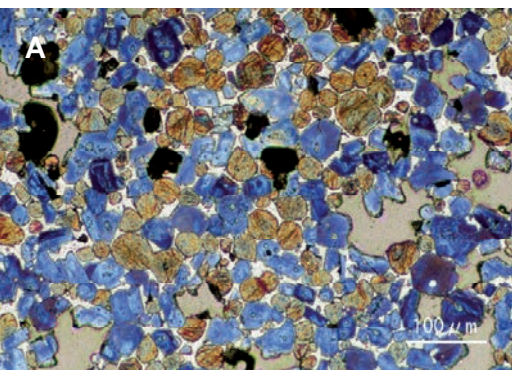
7.2. Clinker grindability

Of the four major clinker minerals belites as well as ferrites show the highest mechanical resistance to grinding. Hence, belites are concentrated in the coarse fraction of the ground product. Figure 7.7. shows belite clusters separated from the surroundings at the early stage of grinding. The occurrence mode of belites is thus one of the most important factors to determine the grindability of clinkers (31). In evaluating the grindability of clinkers it must be taken into consideration that in large clinkers belites occur in different modes between the interior and the exterior.

Table 7.1. compares two kinds of clinkers widely different in the occurrence of belites between the inner and the outer parts. In clinker 1 belites are well dispersed as separate spherical grains in both parts {Fig. 7.8. (A)} while in clinker 2 they appear mostly as large clusters in the inner part {Fig. 7.8. (C)}. Figures 7.8. (B) and 7.8. (D) show the ground products of



Rys. 7.7. Izolowane klasteresy belitu w początkowym stadium mielenia
Fig. 7.7. Belite clusters isolated in the early stage of grinding



Rys. 7.8. Rodzaje występowania belitu w klinkierze i tekstura zmielonego produktu (20 – 45 μm). (A) (B) Klinkier 1, (C) (D) klinkier 2

Fig. 7.8. Occurrence modes of belites in clinker and textures of ground products (20-45 μm φ). (A)(B) Clinker 1, (C)(D) Clinker 2

(31). Oceniając mielność klinkieru trzeba brać pod uwagę, że belit w dużych granulach występuje w różnych formach w ich wnętrzu i w obszarach zewnętrznych.

W tablicy 7.1. porównano dwa rodzaje klinkierów znacznie różniących się występowaniem belitu w wewnętrznych i zewnętrznych częściach granul. W klinkierze 1 belity są równomiernie rozmieszczone jako oddzielne kuliste ziarna w obu obszarach granul {rysunek 7.8. (A)}, podczas gdy w klinkierze 2 występują one głównie jako duże skupiska w wewnętrznej części {rysunek 7.8. (C)}. Na rysunkach 7.8 (B) i 7.8. (D) pokazano frakcję 20–45 μm zmielonego produktu. Belit w klinkierze 1 został podzielony

the size 20–45 μm. The belites in clinker 1 have been separated into individual crystals retaining their original spherical shape. The belites in clinker 2, on the other hand, occur for the most part as irregular fragments of clusters. The products larger than 45 μm are the aggregate of alites and belites in clinker 1 while they are mostly made up of belites in clinker 2. In the ground products less than 20 μm the belites are found as irregular fragments irrespective of the occurrence mode in clinker.

Table 7.2. compares the characteristic Rosin-Rammler distribution constants for the ground products of the inner and the outer parts of clinker 1 and 2. There is no significant difference in the characteristic constants in clinker 1 despite the wide difference in porosity between the two parts; whereas in clinker 2 the inner part is apparently low in grindability and wide in size distribution though similar in porosity to the outer part. Usually the grindability of

clinker is explained in terms of its pore structure.^{7,2} From the foregoing it may well be said that the occurrence mode of belites in clinker is more influential in grinding than the pore structure at least in the later stage of clinker grinding.

The dust components less than 250 μm consist of clinker fragments of various sizes together with a quantity of separated alites and belites. They are apparently inferior in grindability to the exterior of large clinkers. This is due probably to the reduction of energy transmission efficiency for grinding with decreasing grain size.

^{2.1} The content inside the inner belite layers is often missing. This is usually explained by the out-flow of the liquid content during firing. It is more conceivable, however, that this portion is peeled off and lost during cutting or grinding since cracks are often introduced on the inner belite layers because of the large volume shrinkage of the liquid on vitrification.

^{2.2} The CaO concentration of the liquid is higher in front of the growing crystal than at the solid-liquid interface. The freezing point of the liquid in the front is therefore higher than the actual crystallization temperature at the interface; that is, the liquid is constitutionally super-cooled.

^{2.3} Use of high sulfur coal and oil coke as fuels in recent cement making results in the high SO₃ content in clinker, encouraging such textural changes

Tablica / Table 7.2

STAŁE CHARAKTERYSTYCZNE ROZKŁADU ROSINA-RAMMLERA
KLINKIERÓW 1 I 2

CHARACTERISTIC CONSTANTS OF THE ROSIN-RAMMLER DISTRI-
BUTIONS FOR CLINKER 1 AND 2

Klinkier Clinker		Mediana Median	De	n
1	Część wewnętrzna Inner Part	24.53 μ m	33.86 μ m	1.32
	Część zewnątrzną Outer Part	24.00 μ m	29.80 μ m	1.42
2	Część wewnętrzna Inner Part	35.32 μ m	47.92 μ m	1.21
	Część zewnątrzną Outer Part	25.00 μ m	33.74 μ m	1.34

De: Absolute Size Constant, n: Distribution Constant

na poszczególne kryształy zachowujące swoją oryginalną kulistą formę. Z drugiej strony belit w klinkierze 2 występuje w przeważającej części jako nieregularne fragmenty klastersów. W przypadku klinkieru 1 frakcja materiału większa od 45 μ m zawiera agregaty alitu i belitu podczas gdy w klinkierze 2 składają się one głównie z belitu. We frakcji zmielonego materiału mniejszego od 20 μ m belit tworzy nieregularne fragmenty, niezależnie od formy jego występowania w klinkierze.

W tablicy 7.2. porównano stałe z rozkładu Rosina-Rammlera w zmielonym materiale zewnętrznych i wewnętrznych części granul klinkierów 1 i 2. Nie ma znaczących różnic w wartościach tych charakterystycznych stałych w przypadku klinkieru 1 pomimo dużych różnic w porowatości obu części; podczas gdy w klinkierze 2 część wewnętrzna granul ma w sposób widoczny gorszą mielność i duży rozkład ziarnowy pomimo podobnej porowatości do części zewnętrznej. Zwykle ocena mielności klinkieru oparta jest na strukturze jego porowatości.^{7,2} Z tego co wcześniej powiedziano można równie dobrze stwierdzić, że forma występowania belitu w klinkierze ma większy wpływ na proces mielenia niż struktura porów, co najmniej w końcowym etapie mielenia klinkieru.

Składnik pyłowy, mniejszy od 250 μ m zawiera fragmenty klinkieru o różnych wymiarach wraz z pewną ilością oddzielonych alitu i belitu. Ma on znacznie gorszą mielność niż część zewnętrzna dużych granul klinkierowych. Jest to spowodowane prawdopodobnie zmniejszeniem skuteczności przekazywania energii mielenia ze spadkiem wymiarów ziaren.

^{2.1} Często brak wewnętrznych warstw belitu. Zwykle wyjaśnia się to wyciekaniem stopu podczas wypalania. Jest jednak bardziej prawdopodobne, że ta część zostaje złuszczone i zgubiona podczas wycinania i ścierania ponieważ pęknięcia powstają często w wewnętrznych warstwach belitu w związku ze znacznym skurczem stopu podczas zeszklenia.

^{2.2} Zawartość CaO w stopie jest większa na powierzchni rosnącego kryształu niż na granicy podziału faza stała - stop. Punkt krzepnięcia stopu na

of clinker as described in this section, particularly when combined with overburning.

^{3.1} Cubic (I): $a = 1.5265$ nm, Pa3 (Na₂O: 0 mass%); Cubic (II): $a = 1.5428$ nm, P2₁3 (Na₂O: 2.4 mass%); Orthorhombic: $a = 1.0872$, $b = 1.0845$, $c = 1.5112$ nm, Pbca (Na₂O: 3.8 mass%); Monoclinic: $a = 1.0857$, $b = 1.0857$, $c = 15.137$ nm, $\gamma = 90.30^\circ$, P2₁/a (Na₂O: 6.2 mass%).

^{3.2} The anisotropic aluminate phase in clinker was formerly supposed to have this chemical composition. The orthorhombic and monoclinic aluminates occur when the eight large interstices in the unit cell structure of C₃A are partially occupied by excess Na ions. NC₈A₃ is an extreme in which all the interstices are occupied by Na ions.

^{3.3} The orthorhombic aluminate crystals in clinker appear prismatic in cross section, so that this phase was formerly called the prismatic phase or prismatic dark interstitial phase.

^{3.4} In monochromatic light both the monoclinic and the orthorhombic phases appear uniaxial at a certain temperature during heating. Thereby the tetragonal form was once supposed to exist in the polymorphic sequence of Na-bearing C₃A.

^{3.5} This is an empirical rule in precipitation and phase transformation, stating that the unstable phase reduces its free energy stepwise by passing through the intermediate energy states successively and is finally transformed into the stable phase. This rule comes from the kinetic reason that the nucleation is easier for the metastable intermediate phase than for the stable phase.

^{3.6} In normal melt the equation $\log \eta = A_{\eta} + E_{\eta} / RT$ (A_{η} : constant, E_{η} : activation energy of viscous flow, R: gas constant, T: absolute temperature) holds between viscosity and temperature. When $\log \eta$ shows a steep rise toward the freezing point over the straight line extrapolated from higher temperatures using the above linear relationship, that is called viscosity anomaly. The viscosity anomaly is explained by the blocked volume model; i.e., part of the volume is blocked for viscous flow with increasing concentration of clusters or aggregates as the temperature approaches the freezing point.

^{3.7} At elevated temperatures the crystal surface is roughened and incident molecules are incorporated into the crystal on the spot without diffusing on the surface for the oriented overgrowth.

^{4.1} The crystal data of C₄AF are $a = 0.5584$, $b = 1.460$, $c = 0.5374$ nm, Z = 4, Space group Ibm2 (A.A. Colville & S. Geller, 1971). The structure is made up of perovskite-like layers of [(Al, Fe)O₆] octahedra and chains of [(Al, Fe)O₄] tetrahedra sandwiched by the octahedral layers and running parallel to the c axis. Nearly 3/4 of the octahedral sites is occupied by Fe ions and the remaining 1/4 by Al ions. The reverse is the case with the tetrahedral sites. The Ca ions are unevenly coordinated by seven oxygen ions.

^{4.2} The optic orientation of the ferrite solid solutions around the composition C₄AF is X = b, Y = c, Z = a.

^{4.3} The similar mechanism has been reported for the strong light absorption with the replacement of Y³⁺ by Ca²⁺ in yttrium iron garnet (Y₃Fe₅O₁₂).

^{5.1} The formation of alites and other minerals in clinker is essentially the crystal growth from high temperature solution. The environmental liquid phase, therefore, should preferably be called 'interstitial liquid' instead of 'interstitial melt.' Strictly speaking, the term 'melt growth' should be limited to the crystal growth in the liquid of exactly the same composition as the growing crystal.

^{5.2} Late V.V. Timashev and his school (Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow) energetically made theoretical and experimental studies on 'minor components and the physical properties of the interstitial

powierzchni ma w związku z tym wyższą temperaturę niż temperatura krystalizacji panująca wówczas na granicy podziału.

^{2.3} Stosowanie węgla bogatego w siarkę oraz koksiku porafinacyjnego wspomaga takie zmiany teksturalne klinkieru jak opisane w tym punkcie, szczególnie w połączeniu ze zbyt mocnym wypaleniem.

^{3.1} Regularny (I): $a = 1,5265$ nm, Pa_3 (Na_2O : 0% mas.); Regularny (II): $a = 1,5428$, $P_{2,3}$ (Na_2O : 2,4% mas.); Rombowy: $a = 1,0872$, $b = 1,0845$, $c = 1,5112$ nm, Pb_{ca} (Na_2O : 3,8% mas.); Jednoskośny: $a = 1,0857$, $b = 1,0857$, $c = 15,137$ nm, $\gamma = 90,30^\circ$, $P_{2,1/a}$ (Na_2O : 6,2% mas).

^{3.2} Uważano poprzednio, że anizotropowa faza glinianowa w klinkierze ma ten skład chemiczny. Rombowe i jednoskośne gliniany występują gdy osiem dużych luk międzywęzłowych w komórce jednostkowej C_3A jest częściowo zastąpione przez nadmiar jonów Na. NC_8A_3 jest członem krańcowym, w którym wszystkie luki międzywęzłowe są zajęte przez jony Na.

^{3.3} Rombowe kryształy glinianu w klinkierze są pryzmatyczne w przekroju poprzecznym i z tego względu faza ta była uprzednio nazywana fazą pryzmatyczną lub ciemną pryzmatyczną fazą wypełniającą.

^{3.4} W świetle monochromatycznym obie fazy jednoskośna i rombowa są jednoosiowe w pewnej temperaturze podczas podgrzewania. Stąd przypuszczano, że forma tetragonalna występuje w szeregu polimorficznym C_3A zawierającego Na.

^{3.5} Jest to reguła empiryczna dotycząca powstawania i przemian fazowych, stwierdzająca że nietrwale fazy zmniejszają swoją energię swobodną stopniowo przechodząc przez pośrednie stany energetyczne aby w końcu przekształcić się w fazę trwałą. Reguła ta opiera się na zasadzie kinetycznej stwierdzającej, że zarodkowanie metatrwałej pośredniej fazy jest łatwiejsze niż fazy trwałej.

^{3.6} W normalnym stopie równanie $\log \eta = A_n + E_n / RT$ (A_n – stała, E_n – energia aktywacji przepływu lepkościowego, R – stała gazowa, T – temperatura absolutna) podaje zależność lepkości od temperatury. Gdy $\log \eta$ wykazuje stopniowy wzrost w kierunku punktu krzepnięcia ponad linię przerywaną ekstrapolowaną dla wyższych temperatur przy wykorzystaniu podanej powyżej zależności liniowej nazywa się to anomalią lepkości. Anomalię lepkości wyjaśnia się w oparciu o model zablokowanej objętości, to jest że część objętości nie może uczestniczyć (jest zablokowana) w przepływie lepkościowym z rosnącą zawartością klastrów lub agregatów gdy temperatura zbliża się do punktu krzepnięcia.

^{3.7} W podwyższonych temperaturach powierzchnia kryształu jest nierówna i przypadkowe cząsteczki zostają do niego włączone punktowo bez dyfuzji powierzchniowej, w celu zachowania zorientowanego wzrostu.

^{4.1} Dane krystalograficzne C_4AF są $a = 0,5584$, $b = 1,460$, $c = 0,5374$ nm, $Z = 4$, Grupa przestrzenna $Ibm2$ (A. A. Calville and S. Geller, 1971). Struktura składa się z warstw podobnych do perowskitu złożonych z oktaedrów $[(Al,Fe)O_6]$ i łańcuchów tetraedrów $[(Al,Fe)O_4]$ przedzielonych warstwami oktaedrów i biegnących równolegle do osi c . Prawie 3/4 położeń oktaedrycznych jest zajętych przez jony Fe, a pozostałe 1/4 przez jony Al. Odwrotnie jest w przypadku położeń tetraedrycznych. Jony Ca mają nieparzystą koordynację siedmioma jonami tlenu.

^{4.2} Orientacja optyczna ferrytowych roztworów stałych o składzie bliskim C_4AF jest $X = b$, $Y = c$, $Z = a$.

^{4.3} Podobny mechanizm został opisany w przypadku silnej absorpcji światła przy zastępowaniu Y^{3+} przez Ca^{2+} w granacie itrowo - żelazowym ($Y_3Fe_5O_{12}$).

^{5.1} Powstawanie alitu i innych faz polega głównie na wzroście kryształów z wysoko temperaturowego stopu. Wypełniająca faza ciepla z tego względu powinna raczej być nazywana cieczą wypełniającą, a nie stopem

liquid phase in clinker' in the age of former Soviet Union.

^{5.3} The acid-base equilibrium is represented by $Base = Acid + X$ ($X^- Cl^-$, F^- , O^{2-} etc.).

^{5.4} M-O bond energy of oxides (Kcal/mol): $K_2O(31)$, $Na_2O(51)$, $CaO(139)$, $MnO(154)$, $MgO(155)$, $FeO(157)$, $H_2O(256)$, $Fe_2O_3(456)$, Al_2O_3 (456), $Cr_2O_3(456)$, $B_2O_3(754)$, $SiO_2(777)$, $P_2O_5(1214)$

Acidity increases in order of increasing bond energy. Basicity of oxides is measured by the easi-ness of liberating oxygen ions.

^{5.5} In the clinker dust returned to the kiln the textures of alites and belites have been reorganized in the peripheries because of the remelting of the environmental interstitial materials. Refer to 2.3 Formation of Dendritic Belites.

^{5.6} The interstitial materials chemically extracted from the clinker showed a distinct halo on the XRD diagram indicative of the glassy phase. On re-heating the halo disappeared and the diffraction lines of the ferrite phase increased in intensity instead.

^{6.1} Suppose a substance A diffuses into a spherical substance B of radius r to form a product AB on the surface, then the Ginstling-Brounshtein equation states

$$x^2(1-2x/3r) = kt \quad \text{or} \quad 1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} = (k/r^2)t$$

where x is the layer thickness of AB, α reaction degree, t reaction time and k a constant.

The following Jander equation holds when α is small.

$$x^2 = kt \quad \text{or} \quad [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = (k/r^2)t$$

With clinkering reaction $\alpha = 1 - CaO_{uncombined}/CaO_{total}$ is usually employed.

^{6.2} Alkalies in clinker promote the disintegration of C_2S crystals and their dissolution into the interstitial liquid. In the presence of alkalies, therefore, C_2S usually exceeds widely CaO in the rate of dissolution. The alite formation is thus limited by the diffusion of CaO . Refer to [28] for details.

^{6.3} The slower dissolution of C_2S compared with CaO causes alites to precipitate around belite clusters.

^{7.1} Fine clinker particles including much interstitial liquid tend to concentrate in the core of moving mass due probably to the gravitational segregation as well as the size segregation.

^{7.2} According to Butt et al., macro- and micro-pores ($> < 1 \mu m\phi$) work effectively in grinding below and above the Blaine specific surface of 1600-1900 cm^2/g , respectively.

Literatura / References

32. K. Fukuda, I. Maki: Orientation of β - Ca_2SiO_4 Solid Solution Lamellae Formed in the Host -Phase, *Cem. Concr. Res.*, 19[6] 913-918(1989).

33. K. Fukuda, I. Maki: Remelting Reaction within Belite Crystals during Cooling, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[10] 2896-98(1992).

34. K. Fukuda, I. Maki, S. Ikeda, S. Ito: Microtextures Formed by the Remelting Reaction in Belite Crystals, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[11] 2942-44(1993).

35. I. Maki, K. Fukuda, T. Imura, S. Ito: Formation of Belite Clusters from Quartz Grains in Portland Cement Clinker, *Cem. Concr. Res.*, 25[4] 835-840(1995).

36. I. Maki, K. Masaki: Phase Composition and Morphology Change of the Clinker Constituent Minerals with Prolonged Heating at Elevated Temperatures, *Proc. 20th Int. Conf. Cement Microscopy*, pp.48-54, Guadalajara, Mexico, 1998.

37. I. Maki, K. Masaki: Effect of Prolonged Heating at Elevated Temperatures

wypełniającym. Ściśle mówiąc wyrażenie „wzrost ze stopu” powinno być ograniczone do wzrostu kryształów cieczy o tym samym składzie co rosnący kryształ.

^{5.2} Później V. V. Timaszow i jego szkoła (Uniwersytet Mendelejewa w Moskwie) przeprowadzili teoretyczne i doświadczalne badania obejmujące składniki uboczne i właściwości fizyczne wypełniającej fazy ciekłej w klinkierze, w okresie byłego Związku Radzieckiego.

^{5.3} Kwasowo - zasadową równowagę można przedstawić: zasada = kwas + x (x: Cl⁻, F⁻, O²⁻ itd.).

^{5.4} Energia wiązania M–O w tlenkach kcal/mol: K₂O (31), Na₂O (51), CaO (139), MnO (154), MgO (155), FeO (157), H₂O (256), Fe₂O₃ (456), Cr₂O₃ (456), B₂O₃ (754), SiO₂ (777), P₂O₅ (1214).

Kwasowość rośnie w szeregu rosnącej energii wiązania. Zasadowość tlenków jest określana jako łatwość do uwalniania jonów tlenu.

^{5.5} W pyłe klinkierowym zawracanym do pieca pokrój alitu i belitu ulega zmianie w obszarach zewnętrznych ze względu na powtórne stopienie substancji wypełniającej. Patrz 2. 3. Powstawanie dendrytycznego belitu.

^{5.6} Substancja wypełniająca wyekstrahowana chemicznie z klinkieru wykazuje wyraźne „halo” na diagramie rentgenowskim wskazującym na fazę szklistą. Przy powtórny prażeniu „halo” znika i pojawiają się w to miejsce na rentgenogramie refleksy fazy ferrytowej o większej intensywności.

^{6.1} Załóżmy, że składnik A dyfunduje do kulistego ziarna składnika B o promieniu r i na powierzchni powstaje produkt AB wówczas równanie Ginstlinga-Brounshteina przyjmuje postać $x^2(1-2x/3r) = kt$ lub $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} = (k/r^2)t$ gdzie: x – grubość warstwy AB, α – stopień przemiany, t – czas reakcji, k – stała.

Następujące równanie Jandera jest stosowane dla małego α :

$$x^2 = kt \text{ lub } [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = (k/r^2)t$$

Przy czym stopień przemiany wyraża się zwykle $\alpha = 1 - \text{CaO}_{\text{wolny}}/\text{CaO}_{\text{całkowity}}$

^{6.2} Alkalia w klinkierze sprzyjają rozpadowi kryształów C₂S i ich rozpuszczaniu w stopie wypełniającym. W związku z tym, w obecności alkaliów C₂S rozpuszcza się znacznie szybciej niż CaO. Powstawanie alitu zależy w związku z tym od dyfuzji CaO. Patrz szczegóły w (28).

^{6.3} Wolniejsze rozpuszczanie C₂S w porównaniu do CaO powoduje strącenie alitu wokół klastersów belitu.

^{7.1} Drobne cząstki klinkieru zawierające dużo stopu wypełniającego wykazują tendencję do koncentrowania się w jądrze poruszającego się materiału, prawdopodobnie w wyniku segregacji grawitacyjnej, a także wymiarowej.

^{7.2} Według Butta et al. makro i mikro-pory (większe i mniejsze od 1 μm) wpływają znacznie na mielenie odpowiednio poniżej i powyżej powierzchni właściwej Blaine'a 1600–1900 cm^2/g .

on the Phase Composition and Textures of Portland Cement Clinker, Cem. Concr. Res., 32 931-934(2002).

38. I. Maki: Nature of the Prismatic Dark Interstitial Material in Portland Cement Clinker, Cem. Concr. Res., 3[3] 295-313(1973).

39. I. Maki, A. Ito: An Orthorhombic C₃A Series Containing a Small Amount of SiO₂ in Solid Solution, Semento Gijutu Nenpo 25, 18-22(1971); CAJ Review of the 25th General Meeting 1971, pp.23-25.

40. I. Maki: Morphology of the So-called Prismatic Phase in Portland Cement Clinker, Cem. Concr. Res., 4[1] 87-97(1974).

41. I. Maki: Optical Properties of the Anisotropic C₃A, Cem. Concr. Res., 6[2] 183-192(1976).

42. I. Maki: Optics and Phase Relationships of the Optically Anisotropic C₃A, Cem. Concr. Res., 6[6] 797-802(1976).

43. R. Kondo, S. Choi: Mechanism and Kinetics of Portland Cement Clinker Formation for an Example of the Solid State Reaction in the Presence of a Liquid Phase, Proc. 5th Int. Conf. Chem. Cement, Vol. 1, pp.163-171, Tokyo, 1968.

44. I. Maki, K. Fukuda, E. Oba, H. Yoshida, M. Mitsumatsu, S. Ito: Anisotropic Light Absorption of the Calcium Aluminoferrite Phase in Portland Cement Clinker, Cem. Concr. Res., 25[4] 863-869(1995).

45. I. Maki, M. Ichikawa, H. Yoshida, T. Yoshida: Anisotropic Light Absorption of the Ferrite Solid Solutions Ca₂(Fe_{1-x}Al_x)₂O₅, Cem. Concr. Res., 26[12] 1801-1808(1996).

46. Y.M. Butt, V.V. Timashev: The Mechanism of Clinker Formation. Processes and Ways of Modification of Clinker Structure (Principal Paper), p.52, 6th Int. Symp. Chem. Cement, Moscow, 1974.

47. V.V. Timashev: The Kinetics of Clinker Formation. The Structure and Composition of Clinker and its Phases, Proc. 7th Int. Symp. Chem. Cement, I-3/1-20, Paris, 1980.

48. I. Maki: Mechanism of Glass Formation in Portland Cement Clinker, Cem. Concr. Res., 9[6] 757-763(1979).

49. S. Takashima, K. Higaki: Dissolution and Determination of Glass Phase in Portland Cement by the Picric Acid Methanol Method, Semento Gijutu Nenpo 23, 35-38(1969); CAJ Review of the 23rd General Meeting 1969, pp.47-50.

50. M. Regourd, A. Guinier: The Crystal Chemistry of the Constituents of Portland Cement Clinker (Principal Paper), p.47, 6th Int. Symp. Chem. Cement, Moscow, 1947.

51. J.A. Imlach: Nonisothermal Investigation of the Kinetics of Reactions Occurring during Clinker Formation, Cem. Concr. Res., 6[6] 747-755(1976).

52. S. Chromý, I. Maki: Influence of Heating Rates on the Kinetics of Portland Clinker Formation, Il Cemento, 88[1] 19-28(1991).

53. I. Maki, H. Kamei, M. Nakura, Y. Mizuno: Kinetics of Formation and Fine Textures of Alite in Portland Cement Clinker, Proc. 17th Int. Conf. Cement Microscopy, pp.61-70, Calgary, Alberta, Canada, 1995.

54. J.A. Chesley, G. Burnet: A Two-Stage Reaction Sequence for C₃S Formation, Cem. Concr. Res., 19[6]837-847(1989).

55. I. Maki, T. Tanioka, T. Hibino: Formation of Portland Clinker Nodules in Rotary Kilns and Fine Textures of Constituent Phases, Il Cemento, 86[1] 3-10(1989).

56. I. Maki, K. Masaki, M. Suzuki: Burning and Nodulization Process of Clinker in the Rotary Kiln As Viewed from the Fine Textures of the Constituent Minerals, Proc. 6th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, pp.32-40, Reykjavik, Iceland, June 25-27, 1997; K. Masaki, M. Suzuki, I. Maki: Cem. Concr. Res., 32, 1039-1044 (2002).

57. I. Maki, T. Tanioka, S. Ito, K. Maeda, K. Fukuda: Texture and Grindability of the Dust Component in Portland Cement Clinker, Cem. Concr. Res., 24[3] 497-502 (1994).