

## Skład rzeczywistych faz klinkierowych

### Real clinker phases

#### 1. Wstęp

Głównym czynnikiem, który ma wpływ na wszystkie stadia wysokotemperaturowego procesu powstawania klinkieru jest skład chemiczny wyjściowej mieszaniny surowcowej. Układ ten może zawierać od 12 do 15 składników. Tylko cztery z nich (Ca, Al, Fe, Si) tworzą fazy macierzyste:  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Składniki uboczne (takie jak  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$  i inne) wpływają na wszystkie ważniejsze parametry procesu klinkierowania, a w szczególności: 1) temperaturę pojawienia się fazy ciekłej, 2) lepkość stopu (1), 3) napięcie powierzchniowe, 4) spiekanie, 5) ośrodek, w którym zachodzi zarodkowanie i wzrost kryształów faz klinkierowych (2), 6) ich skład chemiczny (3), 7) fazy polimorficzne, 8) udziały faz i w końcu mineralogia klinkieru.

Znajomość wysokotemperaturowych równowag fazowych tych podstawowych układów zawierających cztery podstawowe tlenki ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dostarcza nieocenionych danych, które są niezbędne dla zrozumienia warunków wpływających na proces powstawania głównych faz klinkierowych: krzemianów, glinianów, glikożelazianów. Wyczerpujące informacje o składzie fazowym, powstawaniu i zakończeniu formowania stopu klinkierowego, ilościowych stosunków pomiędzy fazami stałymi i ciekłymi i inne ważne dane zawarte są w wielu wcześniejszych jak i niedawno publikowanych pracach, które zostały podsumowane w chemii cementu H. F. W. Taylora, drugie wydanie, 1997 (4). Jednak te dane dotyczą głównie „czystych” związków ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Stanowią one jedynie macierze dla rzeczywistych faz klinkierowych, które powstają w warunkach przemysłowych.

#### 2. Doświadczenia, wyniki i ich dyskusja

W związku z tym, że składniki uboczne występują w wieloskładnikowym układzie klinkierowym ich reakcje ze związkami macierzystymi są nieuniknione. W celu uzyskania informacji o składzie chemicznym faz klinkierowych w klinkierach przemysłowych zbadano klinkiery z 18 fabryk, przy czym jednym z celów było także przeanalizowanie właściwości fizykochemicznych tych faz i ich praktycznego znaczenia.

#### 1. Introduction

The main parameter which is responsible for all stages of high temperature processes of Portland cement clinker formation is the chemical composition of the initial raw mixture. This system can contain up to 12-15 chemical elements. Only four of them (Ca, Al, Fe, Si) are forming host compounds:  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Minor components (such as  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$  and others) affect all distinctive parameters of clinkerisation process, particularly: 1) the temperature of the liquid phase appearance, 2) melt viscosity (1), 3) surface tension, 4) sintering, 5) the nucleation environment and crystal growth of clinker phases (2), 6) their chemical composition (3), 7) polymorphic forms, 8) the phase relations and, finally, clinker mineralogy.

The knowledge of the high temperature phase equilibria of these fundamental systems comprising the four major oxide components ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) provides invaluable data which are necessary for understanding the conditions that control processes of formation of principal clinker phases: silicates, aluminates, aluminoferrites.

Exhaustive information about phase composition, beginning and completion of clinker's melt and crystallization, quantitative relationship between solid and liquid phases and other important data are given both in many early and in more recent sources and are summarised in "Cement Chemistry" (2nd edition, 1997) by H.F.W. Taylor (4). However, the above data concern principally the "pure" compounds ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). They are merely motherhood (chemical bases) for real clinker phases which are formed in industrial conditions.

#### 2. Experiments, results and discussion

As the minor components remain in the polycponent oxide clinker system so their interaction with matrix compounds is inevitable. With the purpose to obtain the information about the chemical composition of clinker phases formed in industrial conditions clinkers of 18 cement plants were studied, one of the task being also

Oznaczono za pomocą analiz udział składników głównych (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>), a także składników ubocznych (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>) w tych klinkierach przemysłowych. W tabelicy 1 podano przykładowo skład chemiczny i fazowy kilku klinkierów przemysłowych. Badania rentgenograficzne wykazały obecność jednoskośnego alitu i belitu – fazę β C<sub>2</sub>S we wszystkich klinkierach. Szczególną uwagę powinno się poświęcić składowi fazy gliniano-żelazianu. Za pomocą mikrosondy wykazano, że prawie we wszystkich klinkierach (w 13 z 18) skład tej fazy był 6CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a nie 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Różnica zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pomiędzy tymi fazami jest duża (odpowiednio 22,8% i 32,8%). Peryklaz wykazano rentgenograficznie w tych klinkierach, które zawierały więcej niż 2,5% tlenku magnezowego.

Jakościowy i ilościowy skład chemiczny faz występujących w klinkierach przemysłowych oznaczono za pomocą mikrosondy. Zastosowanie tej metody do ilościowej analizy wymaga specjalnych warunków i przede wszystkim odpowiednich wzorców. Znajomość cech strukturalnych związków klinkierowych ma zasadnicze znaczenie dla prawidłowej interpretacji otrzymanych wyników. Obliczenia ilościowe wykonano w oparciu o 10-15 pomiarów dla każdej fazy we wszystkich klinkierach.

W tabelicy 2 podano skład chemiczny faz klinkierowych. Pokazano zakresy średnich zawartości dolnych i górnych tlenków w tych fazach.

Synteza faz klinkierowych o składzie chemicznym bliskim tych znalezionych w klinkierach przemysłowych została przeprowadzona w warunkach laboratoryjnych. Skład wszystkich uzyskanych faz oznaczono za pomocą analizy chemicznej. Identyfikację tych faz oraz oznaczenie ich jednorodności przeprowadzono za pomocą mikroskopii i rengenografii. Otrzymano ality, belity i gliniano-żelaziany zawierające zespół jonów zanieczyszczeń w sieci krystalicznej (3).

Z fizykochemicznego punktu widzenia fazy te można rozpatrywać jako wieloskładnikowe roztwory stałe. Analiza składu chemicznego rzeczywistych faz klinkierowych ujawnia praktyczne znaczenie właściwości strukturalnych faz klinkierowych.

Główne związki klinkierowe (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, C<sub>6</sub>A<sub>2</sub>F) składają się z takich pierwiastków jak Ca, Al, Fe, Si, które wykazują dużą podatność do tworzenia roztworów stałych, w których są zastępowane przez różne pierwiastki, przede wszystkim o zbliżonych promieniach jonowych. Ta właściwość tych pierwiastków została wykazana na podstawie licznych danych dotyczących izomorficznego zastępowania różnych pierwiastków w naturalnych minerałach. Zastępowanie izomorficzne jonów w sieciach krystalicznych, a więc powstawanie roztworów stałych jest powszechnym zjawiskiem, tak w naturalnych minerałach jak i w syntetycznych fazach.

W głównych fazach klinkierowych praktycznie wszystkie składniki uboczne zawarte w wyjściowej mieszaninie surowcowej mogą być rozmieszczone. Jednak, każda główna faza syntetyczna może włączyć do jej sieci krystalicznej tylko pewną ilość składników ubocznych ze względu na specyficzne właściwości jej strukturalne.

the analysis of the crystal-chemical features of these phases and their practical importance.

By means of chemical analysis the content of major (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) and minor components (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>) in industrial clinkers was determined. Table 1 includes the data of chemical and phase composition of some industrial clinkers, as an example. X-ray study shows the monoclinic alite and β-modification of belite in all clinkers. Special attention should be drawn to the composition of aluminoferrous phase. It was shown by EPMA that in almost all clinkers (13 from 18) the composition of this phase was 6CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, but not 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The difference in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content between these phases is rather high (22.8 and 32.8 wt%, respectively). Periclase was revealed by X-ray method if clinkers contained over to 2.5 wt% of magnesium oxide.

Tablica 1 / Table 1

CHEMICZNY I MINERALNY (BOGUE) SKŁAD KLINKIERÓW  
CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION (BOGUE) OF CLINKERS

Składnik, % Component (wt.%)	Fabryka/Factory		
	1	2	3
CaO	63,49	64,61	62,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,20	5,86	5,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,50	3,66	4,89
SiO <sub>2</sub>	23,01	21,30	20,33
Na <sub>2</sub> O	0,44	0,13	0,60
K <sub>2</sub> O	0,74	0,54	1,36
MgO	2,35	1,95	2,39
SO <sub>3</sub>	0,22	0,45	0,10
TiO <sub>2</sub>	0,29	0,33	0,27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,04	0,04
MnO	0,00	0,06	0,00
Strata prażenia Loss of ignition	1,53	1,22	2,21
Skład fazowy, %/Phase composition (wt.%)			
Alit/Alite	58,0	57,0	55,0
Belit/Belite (β)	19,8	18,6	17,9+5%α'
Glinian/Aluminate phase	3,7	8,3	7,3
Gliniano-żelazian Aluminoferrite phase	10,8	10,5	11,6

Qualitative and quantitative chemical composition of phases formed in industrial clinkers was determined by electron probe microanalyses (EPMA). The application of this method for quantitative analysis requires special conditions and first of all suitable standards. The knowledge of structural features of clinker compounds is essential for correct interpretation of obtained results. Quantitative calculations were made on the basis of 10-15 measuring of each phase of every clinker.

In the table 2 the chemical composition of the clinker phases is presented. The intervals between the lower and the higher average

ry krystalicznej. Z tego względu największa ilość domieszek koncentruje się w  $C_3A$  (~12-13% wyrażone jako tlenki), jak i w  $C_4AF$  oraz w  $C_6A_2F$  (~10-11%)· $\beta C_2S$  i  $C_3S$  przyjmują mniejszą ilość składników ubocznych, to jest odpowiednio około 6% i 4%.

Rzeczywiste fazy klinkierowe charakteryzują się mniejszym lub większym zespołem domieszek w ich sieciach krystalicznych. W procesie powstawania faz atomy domieszkowe nie są rozmieszczone przypadkowo, lecz jak wykazują doświadczenia lokują się w sieciach krystalicznych posiadających korzystne pozycje strukturalne. Na przykład  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Si^{4+}$  gromadzą się głównie w glino-żelazianach wapniowych w związku z oktaedryczną i tetraedryczną koordynacją  $Fe^{3+}$  i  $Al^{3+}$  zawartość tych pierwiastków w tej fazie jest większa niż w jakiegokolwiek innej. Mg i Mn zajmują oktaedryczne pozycje  $Fe^{3+}$  i  $Al^{3+}$  podczas gdy Si i Ti zastępują  $Fe^{3+}$  i  $Al^{3+}$  w tetraedrycznych położeniach.

Struktura krystaliczna fazy glinianowej charakteryzuje się obecnością dużych luk o promieniu ~1,47Å. Te luki ułatwiają kompensację wolnych ładunków w przypadku diadochii heterowalentnej. Zastępowanie heterowalentne jest powszechniejsze tak w fazach klinkierowych jak i w naturalnych minerałach. Dobrym przykładem jest zastępowanie  $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$  w roztworze stałym  $Na_2O$  w  $C_3A$ . Jeden jon  $Na^+$  zajmuje położenie  $Ca^{2+}$ , inny równoważący ładunek jest usytuowany w luce sieci krystalicznej  $C_3A$ . Sposób równoważenia ładunku zależy od składu chemicznego wyjściowej mieszaniny. Na przykład w przypadku  $Si^{4+}$  i  $K^+$  kompensacja wolnego ładunku może być osiągnięta przez podstawienie kompleksowe  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+} \rightarrow Na^+(K^+)$ ,  $Si^{4+}$ . Z reguły faza glinianowa zawiera Na i Si. Pozycje oktaedryczne  $Al^{3+}$  w sieci krystalicznej glino-żelazianów są w uprzywilejowany sposób obsadzone przez  $Fe^{3+}$ .

$C_2S$  ma także swój charakterystyczny zespół domieszek. A więc  $P^{5+}$  i  $S^{6+}$  lokują się głównie w  $C_2S$ , zastępują krzem w pozycjach tetraedrycznych. Jak pokazują pomiary mikrosondą elektronową Mg, Al, Fe stanowią także główne domieszki izomorficzne w strukturze krystalicznej  $C_2S$ . Jednak zawartość Mg w belicie jest mniejsza niż w glino-żelazianach wapniowych. Głównymi atomami domieszkowymi w krystalicznej strukturze  $C_3S$  są Mg, Al, Fe. Ich zawartość w alicie jest prawie taka sama jak w belicie. Najmniejsza zawartość domieszek w roztworach stałych w  $C_3S$  w porównaniu z innymi fazami klinkierowymi jest związana z właściwościami jego struktury krystalicznej.

Grupy głównych i ubocznych (w nawiasach) domieszek izomorficznych w fazach klinkierowych w szeregu malejącym są następujące

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY FAZ KLINKIEROWYCH  
CHEMICAL COMPOSITION OF CLINKER PHASES

Zakres zawartości tlenków w fazach, %/Range of oxides content (wt.%) in phases				
Tlenek / Oxide	Alit / Alite	Belit / Belite	Glinożelazian / Aluminoferrite	Glinian / Aluminate
CaO	69,34-73,30	59,70-64,20	45,95-51,75	48,10-61,20
SiO <sub>2</sub>	24,20-26,64	30,90-35,20	2,50-4,55	3,67-6,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60-1,14	0,96-1,92	13,70-23,16	21,65-34,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63-1,52	0,93-1,74	18,67-30,63	4,30-6,60
MgO	0,46-2,05	0,23-1,10	1,60-3,30	0,55-1,15
Na <sub>2</sub> O	0,02-0,25	0,06-0,35	0,05-0,20	1,10-2,25
K <sub>2</sub> O	0,10-0,34	0,53-2,86	0,05-0,85	1,40-3,85
TiO <sub>2</sub>	0,05-0,17	0,07-0,27	0,40-1,73	0,03-0,40

quantity of oxides in the phases are shown.

The synthesis of clinker phases of chemical composition close to found in industrial clinkers were performed in laboratory conditions. The composition of all obtained phases was determined by chemical analysis. The identification of the phases, the determination of their homogeneity were made by microscopic and X-ray methods. Alites, belites, aluminates and aluminoferrites with set of impurity ions in crystal lattices were obtained (3).

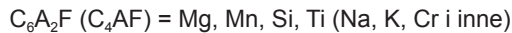
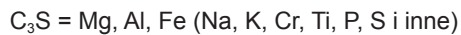
From physical-chemical point of view such phases can be regarded as polycomponent solid solutions. Analysis of the chemical composition of real clinker phases reveals the practical importance of structural features of clinker phases.

Clinker main compounds ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $C_6A_2F$ ) are composed of such elements as Ca, Al, Fe, Si, which present the greatest ability to be substituted by different elements basically of similar ionic radius. Such peculiarity of these elements was revealed on the basis of numerous data concerning the isomorphic substitution of various elements in natural minerals. The isomorphic substitution of ions in crystal lattices i.e. the formation of solid solutions, is a common phenomenon in both natural and synthetic minerals.

In main clinker phases, practically all impurities of the initial raw mixture can be distributed among them. However, each of the main phase synthetic can incorporate in its crystal lattice only a certain quantity of impurities owing to the special feature of crystal structure of this phase. Thus, the greatest amount of impurities is concentrated in  $C_3A$  (~12-13 wt % of oxides) and in  $C_4AF$  as well as in  $C_6A_2F$  (~10-11 wt %).  $\beta$ - $C_2S$  and  $C_3S$  accept a lower quantity of impurities, i.e., ~6 wt % and ~4 wt %, respectively.

Real clinker phases are characterized by the major and minor set of impurities in their crystal lattices. In the formation of phases impurity atoms are distributed not accidentally, but as experiments show, they prefer the lattices of crystals with structurally convenient positions. For example,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Si^{4+}$  are mainly concentrated in calcium aluminoferrites owing to  $Fe^{3+}$  and  $Al^{3+}$  octahedral and tetrahedral positions. The quantity of these elements in this phase is greater than in any other phase. Mg and Mn occupy the

(główną podstawę szacunkową stanowi ich zawartość):



Tablica 3 zawiera wszystkie te wspomniane dane. Wzory złożonych wzorów chemicznych faz klinkierowych podano jako przykłady. Należy zwrócić uwagę na nadmiar CaO w fazie glinianowej. Powód jest następujący: małe kryształki CaO mogą być włączone do kryształów fazy glinianowej jako faza zabezpieczająca.

Tablica 3 / Table 3

ZAWARTOŚĆ SKŁADNIKÓW UBOCZNYCH W FAZACH KLINKIEROWYCH  
CONTENT OF MINOR COMPONENTS IN CLINKER PHASES

<p style="text-align: center;"><b>3CaO·SiO<sub>2</sub></b> Na, K, <b>Mg, Al, Fe</b>, Cr, Ti, P, S Alit/Alite (3,04CaO·0,009Na<sub>2</sub>O·0,004K<sub>2</sub>O·0,05MgO)· (SiO<sub>2</sub>·0,29Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,14Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,009TiO<sub>2</sub>·0,004P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</p>	<p style="text-align: center;">Zawartość składników ubocznych (w przeliczeniu na tlenki) Amount of minor components (calculated as oxides)</p>
<p style="text-align: center;"><b>2CaO·SiO<sub>2</sub></b> Na, K, <b>Mg, Al, Fe</b>, Cr, Ti, P, S Belit/Belite (2,14CaO·0,008Na<sub>2</sub>O·0,013K<sub>2</sub>O·0,045MgO)· (SiO<sub>2</sub>·0,035Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,009Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,011TiO<sub>2</sub>·0,006P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·0,003S</p>	~ 4 wt. %
<p style="text-align: center;"><b>6CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> Na, K, <b>Mg, Cr, Si, Mn, Ti</b>, P, S Gliniano-żelazian/Aluminoferrite (5,56CaO·1,54Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1,00Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,11MgO·0,15Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,24SiO<sub>2</sub>·0,21TiO<sub>2</sub>)</p>	~ 6 wt. %
<p style="text-align: center;"><b>3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> Na, K, Mg, Mn, <b>Fe, Cr, Si, Ti</b> Glinian/Aluminate (3,52CaO·0,03Na<sub>2</sub>O·0,02K<sub>2</sub>O·0,06MgO)· (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,12Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,34SiO<sub>2</sub>·0,005TiO<sub>2</sub>·0,002P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</p>	~ 10 wt. %
	~ 13 wt. %

Praktyczne wnioski, które można wyciągnąć ze składu chemicznego rzeczywistych faz klinkierowych i ich krystalochemicznych właściwości są następujące: znajomość dużego i małego zbioru domieszek, które są charakterystyczne dla każdej fazy pozwala przewidzieć uprzywilejowany rozdział składników ubocznych między fazami w oparciu o skład chemiczny wyjściowej mieszaniny surowcowej. Ponadto strukturalne cechy faz umożliwiają wahania ich chemicznego składu i konsekwentnie ich struktury i właściwości, jak również zmiany właściwości klinkieru i cementu jako całości.

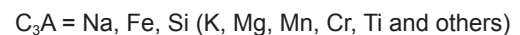
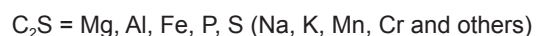
Celowym będzie wspomnieć, że znane są naturalne analogi faz klinkierowych, skały hatruritowo-larnitowo-browmilerytowo-majerytowe mają bardzo bliski skład mineralny do klinkieru cementu portlandzkiego. Jest także interesujące, że te naturalne minerały tworzą podobne roztwory stałe ze składnikami ubocznymi jak fazy klinkieru cementu portlandzkiego.

Fe<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> octahedral positions, whereas Si and Ti replace Fe<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> in tetrahedral sites.

The crystal structure of aluminate phase is characterized by the presence of large holes of a radius ~1.47 Å. These holes facilitate the compensation of a free charge in the case of heterovalent isomorphic substitution. The heterovalent type of substitution is most common as well in clinker phases and in natural minerals. A clear example is the Ca<sup>2+</sup>→2Na<sup>+</sup> substitution in solid solution of C<sub>3</sub>A with Na<sub>2</sub>O. One Na<sup>+</sup> ion occupies Ca<sup>2+</sup> sites; another, charge compensating, is located in the holes of C<sub>3</sub>A crystal lattice. The compensation schema depends on the chemical composition of the initial mixture. For example, in the case of Si<sup>4+</sup> and K<sup>+</sup> the compensation of free charge can be achieved by complex substitution Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>→Na<sup>+</sup>(K<sup>+</sup>), Si<sup>4+</sup>. The aluminate phase as a rule always contains Na and Si. The Al<sup>3+</sup> octahedral positions in the aluminoferrite crystal lattice are favorable for Fe<sup>3+</sup> as well.

C<sub>2</sub>S also has its characteristic set of impurities. Thus, P<sup>5+</sup> and S<sup>6+</sup> are located mainly in C<sub>2</sub>S substituting silicon in tetrahedral positions. From EPMA data Mg, Al, Fe are also the main isomorphic impurities in the C<sub>2</sub>S crystal structure. However, the amount of Mg in belite is smaller than in calcium aluminoferrites. The main isomorphic atoms in the C<sub>3</sub>S crystal structure are Mg, Al, Fe. Their amount in alite is almost the same as in belite. The lowest solid solution formation capacity of C<sub>3</sub>S compared to other clinker phases depends on the features of its crystal structure.

The groups of the major and minor (in brackets) isomorphic impurities in clinker phases in the decreasing order are as follows (the main estimating factor is their content):



The table 3 includes all above mentioned data. Formulas of complex chemical composition of clinker phases are given as examples. The attention should be paid to CaO excess in aluminate phase. It is due to the following fact: small CaO crystals can be incorporated into aluminate phase crystals as protective phase.

The practical conclusions which can be drawn from the chemical composition of real clinker phases and their crystal-chemical features are as follows: the knowledge of the major and minor sets of impurities that are characteristic of each phase enable to predict the preferential distribution of minor components among the phases on the basis of the chemical composition of the initial raw mixture. Besides, structural features of phases allow variations



## 2. Wpływ składników ubocznych na strukturę alitu. Szczególna rola MgO

Jak wspomniano wcześniej powstawanie rzeczywistych faz klinkierowych zachodzi w wieloskładnikowym układzie tlenkowym. Ważną osobliwością tych układów jest fakt, że nie można pomijać nawet bardzo małej zawartości składników ubocznych. Uczestniczą one zwykle w równowadze fazowej razem z głównymi składnikami CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub>. Doświadczenia pokazują, że takie składniki jak Na, K, Ba, Sr, Cr, Ti, P, S są przyczyną zmian w udziałach faz, szczególnie w zawartości alitu i belitu. Powodem jest charakterystyka struktury krystalicznej. Zawartość tych składników ubocznych Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, BaO, SrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub> w roztworach stałych w alicie jest bardzo ograniczona (~1,0-1,5%). Powstawanie takich roztworów stałych jest trudne ze względu na złożone heterowalencyjne podstawienia takie jak Ca<sup>2+</sup> → Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> → [CrO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [TiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> i inne. Powoduje to silne deformacje i niedoskonałości. Alit staje się nietrwały i może ulec częściowemu rozkładowi z utworzeniem innych faz, takich jak belit i CaO. W wyniku tego zawartość belitu wzrasta a alitu maleje.

Najważniejszą rolę w tych procesach odgrywa MgO. W szczególności MgO zachowuje się odwrotnie od pozostałych wspomnianych składników w odniesieniu do rozkładu pojedynczych jak i wieloskładnikowych roztworów stałych alitu w klinkierze. MgO zapobiega rozkładowi alitu. Przykładem jest ilościowa zależność pomiędzy alitem i belitem, z której wynika, że wzrost zawartości MgO w klinkierze prowadzi do większego wzrostu zawartości alitu. Na przykład rentgenograficzne oznaczenie składu fazowego klinkieru o różnej zawartości Na<sub>2</sub>O pokazuje, że próbki zawierające 4% MgO wykazują większą zawartość alitu (o 20% większą) niż klinkier z 1% MgO.

Inny przykład szczególnej roli odgrywanej przez MgO został stwierdzony w przypadku powstawania roztworów stałych C<sub>3</sub>S z Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i MgO. Krzywe DTA pokazują przemiany polimorficzne, które są najbardziej charakterystyczne dla „czystego” C<sub>3</sub>S w 920°C i 980°C. Rozkład roztworu stałego Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w C<sub>3</sub>S powoduje podział tych dwóch efektów endotermicznych. Jednak MgO utrudnia rozkład tego roztworu stałego. Krzywe roztworu stałego C<sub>3</sub>S z Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO pokazują przemianę trójskośnej fazy w jednoskośną, lecz nie rozkład.

W badaniach wpływu MgO na udziały fazy krzemianowej w klinkierach przemysłowych wykazano, że stosunek alit/belit wzrasta tak znacznie jak 1,20-1,25 razy ze wzrostem zawartości MgO od 0 do 4%. W konkluzji trzeba podkreślić, że obecność znacznych ilości MgO w klinkierze zapewnia trwale powstawanie alitu w występujących warunkach ponieważ magnez eliminuje niszczący wpływ sodu, potasu, baru, tytanu, fosforu, siarki i innych składników na trwałość alitu. Doświadczenia pokazują, że najbardziej korzystna zawartość MgO w klinkierach przemysłowych wynosi około 4%. Ilość powstałego alitu jest maksymalna w klinkierach z większą zawartością tlenku magnezowego. Obecnie prowadzi się dyskusje na temat stosowania klinkierów i cementów zawierających więcej niż 5% MgO, a szczególnie gdy ta zawartość wynosi 6 do 7%.

of their chemical compositions and consequently of their structure and properties as well as variation of clinker and cement properties as a whole.

It is of interest to mention that the natural analogues of clinker phases are known, the hatrurite-larnite-brownmillerite-mayerite rock has a very close mineralogical composition to Portland cement clinker. It is also interesting that this natural minerals form similar solid solutions with minor components as Portland cement clinker phases.

## 2. Influence of minor components on alite structure. Special role of MgO

As stated above the formation of real clinker phases occurs in polycomponent oxide system. Important peculiarity of these systems consists in the fact that one cannot neglect even very small amount of minor components. They are usually the participants of phase equilibrium together with major components CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>. Experiments show that components such as Na, K, Ba, Sr, Cr, Ti, P, S are the cause of quantitative change in phase relations, especially in the amount of alite and belite. The reason is in the feature of alite crystal structure. The amount of these minor components Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, BaO, SrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub> in the alite solid solutions is extremely limited (~1.0-1.5 wt %). The formation of such solid solutions is difficult due to complicated ionic heterovalent isomorphous substitution such as Ca<sup>2+</sup> → Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>; [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> → [CrO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [TiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> and others. This results in strong lattice distortions and imperfections. Alite becomes unstable and can partly decompose to yield another phases, such as belite and CaO. Thus, the belite content increases and that of alite decreases.

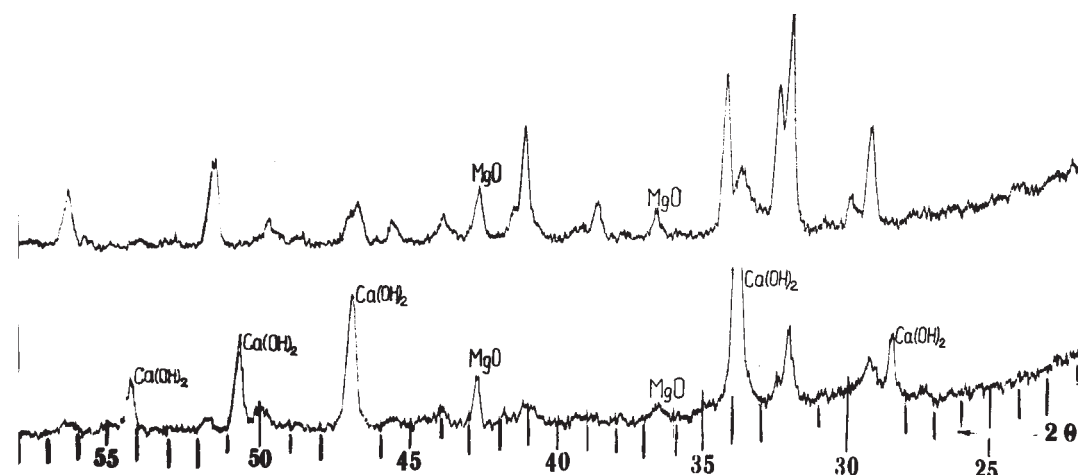
The most important role in these processes is played by MgO. Particularly MgO behaves opposite to above mentioned components with respect to decomposition both of single solid solution and of polycomponent solid solutions of alite in clinker. MgO suppresses the decomposition of alite. To take an example, the quantitative correlation between alite and belite was shown that the increase of MgO content in clinker leads to a greater increase of alite content in clinkers. For example the X-ray determination of clinker phase composition with different amount of Na<sub>2</sub>O shows that the samples with 4 wt % MgO contain higher quantity of alite (20% higher) than the clinker with 1 wt % MgO.

An other example of the special role played by MgO was shown in the case of formation of C<sub>3</sub>S solid solution with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO. DTA curves show polymorphic transformations which are most characteristic of “pure” C<sub>3</sub>S at 920°C and 980°C. The decomposition of C<sub>3</sub>S with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution is characterized by splitting of these two endothermic effects. However, MgO makes difficult for these solid solution to decompose. The curves of C<sub>3</sub>S solid solution with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO show the transformation of a triclinic into monoclinic form, but not the decomposition.

In the study of the MgO influence on silicate phase relations in industrial clinkers it was shown that the alite/belite ratio increases

Wyniki badań takiego klinkieru i cementu zostały opublikowane w materiałach 10 Kongresu Chemii Cementu (5). Wykazano, że zawartość MgO w strukturze wszystkich faz klinkierowych wzrasta ze wzrostem MgO w klinkierze. Ponadto zawartość wszystkich składników ubocznych, w formie roztworów stałych w strukturach krystalicznych wszystkich faz wzrasta ze wzrostem zawartości MgO w klinkierze.

Należy zwrócić szczególną uwagę na proces hydratacji klinkierów o dużej zawartości MgO (6,5%). Badano szybkość hydratacji alitu za pomocą rentgenografii. Hydratację tej fazy badano bezpośrednio w klinkierze w obecności innych faz. W tym celu wykorzystano refleks przy  $2\theta$   $43^\circ$  na rentgenogramie, które nie wykazuje koincydencji ani z innymi fazami klinkierowymi ani z produktami hydratacji. Próbkę przygotowano w formie zaczynu o w/c wynoszącym 0,4 i umieszczone w specjalnych pojemniczkach przykrytych przezroczystym bezpostaciowym i obojętnym filmem.



Rys. 1. Rentgenogramy niewodnionego (górny dyfraktogram) i zhydratyzowanego (dolny dyfraktogram) klinkieru N 3

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of unhydrated (the upper pattern) and hydrated (the lower pattern) clinker N 3

Próbka niewodnionego klinkieru została także pokryta tego rodzaju filmem w celu zapewnienia identycznych warunków dla pomiarów rentgenograficznych. W czasie pomiarów utrzymywano temperaturę w przedziale 20-22°C. W ocenie wyników procesu hydratacji klinkieru należy zwrócić uwagę, że po miesiącu hydratacji w podanych wcześniej warunkach peryklaz nie przereagował z wodą w wykrywalnym stopniu jak inne fazy. Rysunek 1 dokumentuje jasno ten wynik.

Na górnym rentgenogramie klinkieru N 3 występują refleksy wszystkich głównych faz klinkierowych, obejmujących także peryklaz. Na dolnym dyfraktogramie pokazano obraz tego samego klinkieru, jednak po hydratacji przez jeden miesiąc. W dalszym ciągu występują piki peryklazu, a także refleksy portlandytu, te ostatnie jako wynik hydrolizy faz krzemianowych, oraz słabe linie nie przereagowanych głównych faz klinkierowych. Dopiero po trzech miesiącach hydratacji peryklaz wykazał 10-15% stopnia hydratacji.

as many as 1.20-1.25 times with increasing amount of MgO from 0 to 4 wt %. In conclusion it is necessary to stress that the presence of a considerable amount of MgO in the clinker provides alite stable formation in existing conditions because magnesium suppresses the destructive influence of sodium, potassium, barium, titanium, phosphorus, sulphur and others on the alite stability. Experiments show that the most advantage quantity of MgO in industrial clinkers is about 4.0 wt %. The quantity of alite formed becomes maximal in clinkers with greater content of magnesium oxide.

However, at the present time the problem of utilization of clinkers and cements with more than 5 wt.% MgO is discussed, particularly with MgO about 6-7 wt.%. The results of such clinker and cement investigation were published in the Proceedings of 10<sup>th</sup> ICC (5). It was shown that the MgO amount in the structure of all clinker phases is increased with the increase of the MgO amount in clinkers. Besides, the amount of all minor components (as solid solutions) in crystal structures of all phases is increased with the increase of MgO content in clinker.

Special attention should be paid to the process of hydration of clinkers with high MgO amount (6.5 wt.%). Alite rate of hydration was examined by means of X-ray analysis. The hydration of this phase was studied directly in the clinker, in the presence of other phases. For analysis the peak at  $2\theta$   $43^\circ$  in the X-ray pattern was chosen which presents neither coincidence with other

clinker phases nor with hydration products. Samples were prepared in form of paste with a w/c ratio of 0.4 and placed into special containers covered with a transparent amorphous and inert film. The sample of unhydrated clinker was also covered with such kind of film for identical conditions of X-ray examination. The temperature during measurement was 20-22°C. Discussing the results of clinker hydration process the attention should be paid to the fact that after a month of hydration under the above conditions periclase has not reacted with water in detectable amounts while the other phases did. Fig. 1 demonstrate quite clearly this result.

The upper X-ray pattern of clinker N 3 shows the peaks of all main clinker phases, including also periclase. The lower X-ray pattern presents this clinker, but after hydration during one month. One can find in this pattern periclase peaks and portlandite peaks the last as a result of hydrolysis of silicate phases and weak lines of unreacted main clinker's phases. Only after three month of hydration about 10-15% of periclase was found to be reacted.

### 3. Nanostruktury początkowych faz biologicznego zniszczenia klinkieru i cementu

Przeprowadzono serię doświadczeń na próbkach przemysłowych klinkierów i cementów w celu stwierdzenia zachowania się tych materiałów pod działaniem wzrostu grzybni wystawionych na środowisko powietrza. Szczególną uwagę należy zwrócić na reakcję tego materiału z mikroorganizmami i na proces ich mikrobiologicznej degradacji.

Próbki klinkieru i cementu zostały zaszczipione pewną ilością mikroskopowych grzybni, powszechnie znajdujących na skałach krzemianowych, na całym świecie. W celach doświadczalnych wybrano tak zwane ubichinony, które często są znajdowane w powietrzu (6).

Stosowano elektronowy mikroskop skaningowy i rentgenografię w celu wykrycia procesów biologicznego niszczenia tych materiałów budowlanych. Za pomocą elektronowego mikroskopu stwierdzono wzrost miceli grzybów na wszystkich zaszczipionych elementach betonowych (rys. 2, po 1,5 roku ekspozycji). Rozgałęzione strzępki grzybni rozprzestrzeniły się na powierzchni cementu i często tworzą bardzo bliski kontakt z ziarnami materiału. Taki kontakt może mieć duże znaczenie w procesie mechanicznego niszczenia i oddzielania ziarn cementowych. Pod wpływem wnikań struktur grzybni pomiędzy ziarna cementu kryształy w materiale mogą ulec zmniejszeniu. Taki mechanizm zniszczenia może mieć ważne znaczenie w zmianach właściwości mechanicznych i kohezji materiałów cementowych.

Na rysunku 3 widać wyraźnie jak skutecznie grzybnie oddziałują na bezwodne fazy cementowe. Widać granicę stref pierwotnego klinkieru (górną część) i klinkieru, który przereagował z czynnikiem biologicznym (1 rok ekspozycji). Różnice w składzie mineralnym nie zmienionego klinkieru (alit, belit itd.) i stref, które przereago-

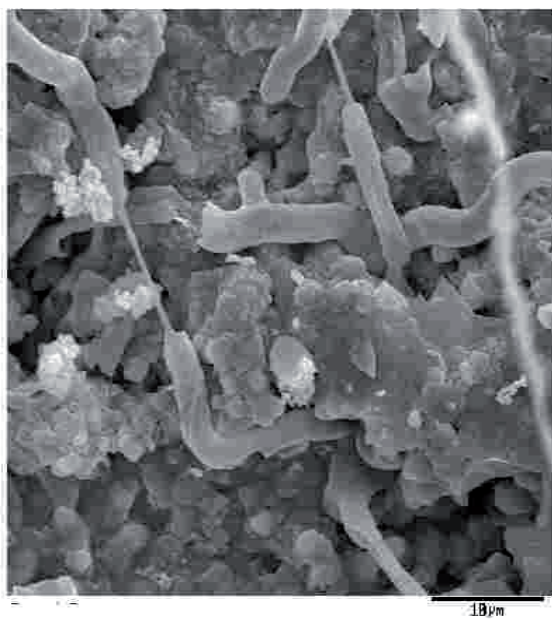
### 3. The nanostructures of initial stage of biodeterioration of clinker and cement

Series of experiments on industrial clinkers and cements samples were carried out to determine the behavior of these materials under the influence of fungal growth exposed to the air environment. A special attention should be paid to interactions of material with microorganisms and to the processes of their microbial degradation.

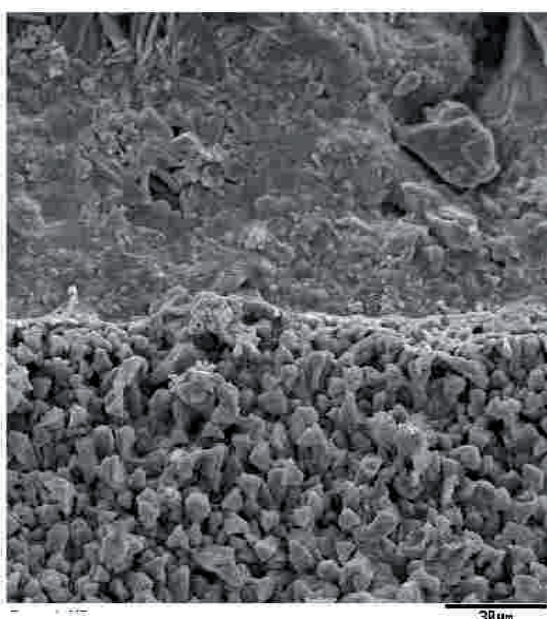
The samples of clinker and cement were inoculated with a number of microscopic fungal strains, commonly found on silicate rocks all over the world. For experiment it was selected so called ubiquitous isolate, the spores which are frequently found in the air (6).

Scanning electron microscopy (SEM) and X-Ray powder diffraction were used in order to detect biodeteriorative processes on these building materials. SEM demonstrates the growth of fungal mycelium on all inoculated cement blocks (Fig. 2, 1.5 year of exposition). Branching hyphae spread over the cement surface and frequently form very close contacts with the grains of material. Such contact might be important in the process of mechanical destruction and separation of cement grains. Under the influence of penetration of fungal structures between cement grains the crystals of the material can be diminished. Such mechanisms of destruction, could have the important influence in the changes of mechanical properties and cohesiveness of cement materials.

Fig. 3 clearly displays the fungi to affect anhydrous cement phases efficiently. It shows the border of the zones of primary clinker (upper part) and of clinker which has reacted with biological agents (1 year exposition). The differences in mineral composition of an intact clinker (alite, belite etc) and of the zone, which has reacted with microscopic fungi and their exudates (calcite) are extremely evident and were repeatedly demonstrated by both microscopic (SEM) and X-ray analysis.



Rys. 2. Wzrost miceli grzybni na powierzchni cementu  
Fig. 2. Growth of fungal mycelium on cement surface



Rys. 3. Korozja faz klinkierowych przez grzybnię  
Fig. 3. The corrosion of clinker phases by fungi

While the direct products of the interaction between fungi and clinker phases (including their hydrates) remain currently unidentified we hope to promote the respective study soon. X-ray analysis of phase composition changes of the samples has further demonstrated, that hydration of cement was definitely stimulated by biological agents. During a period of 1 year anhydrous clinkers were hydrated and their phase composition was changed by the presence of quickly growing



wały z mikroskopowymi grzybniami i ich wydzielę (kalcyt), a są bardzo widoczne i potwierdzone zarówno przez obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym jak i przez badanie rentgenograficzne.

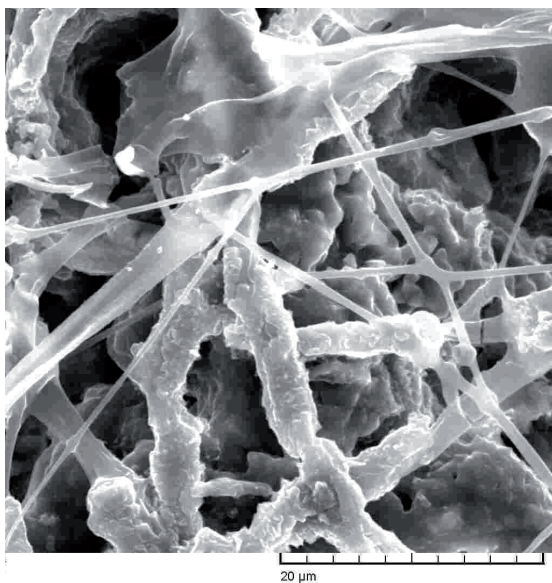
Dotychczas bezpośrednie produkty interakcji grzybni z fazami klinkierowymi (włączając ich hydraty) nie zostały wykryte, jednak mamy nadzieję przeprowadzić wkrótce odpowiednie badania. Badania rentgenograficzne zmian składu fazowego próbek wykazały, że hydratacja cementu uległa przyspieszeniu przez biologiczne składniki. W okresie jednego roku bezwodne klinkiery uległy hydratacji i ich skład fazowy został zmieniony w obecności szybko rosnących mikroskopowych grzybni. W przypadku kostek ze zhydratyzowanych klinkierów analiza za pomocą mikrosondy wykazała, że skład chemiczny powierzchni kostek nie uległ zmianie pod wpływem grzybni. Jednak najważniejszy jest wyraźny spadek intensywności refleksów wszystkich faz klinkierowych na powierzchniach kostek ulegających interakcji z rosnącą mikrogrzybnią na rentgenogramach, jak również rozmycie tych wszystkich linii.

Na rysunkach 4a i b pokazano dobrze rozwinięte biowarstewki na próbkach zhydratyzowanego cementu po 2,5 roku ekspozycji. Próbki zrobione z zaczynów cementowych z piaskiem kwarcowym wykazują wyraźnie większe skorodowanie, jest widoczne już gołym okiem, niż próbki bez piasku. Ta różnica może być przypisana brakowi jednorodności teksturalnej spowodowanej licznymi porami w zaczynie cementowym z piaskiem kwarcowym. Szereg makroporów o średnicy około 1 mm jest wyraźnie widocznych na powierzchniach kostek cementowych z piaskiem pokrytych porostami grzybni po 1,5 roku ekspozycji. Podobne makropory pojawiają się w przypadku zhydratyzowanych cementów bez piasku, po dłuższym czasie ekspozycji (2,5 roku).

microscopic fungi. In case of the hydrated clinkers cubes the electron probe analysis has shown, that chemical composition of the cube surfaces has not been changed under fungi influence. However, the most important is the obvious decrease of intensities of peak on X-ray pattern of all phases on the cube surfaces interacting with growing micromycetes as well as broadening of all these lines.

On Figs. 4 a and b it is shown well developed biofilms on the hydrated cement samples after 2.5 years of exposition. Samples made from cement pastes with quartz sand are evidently (even by eye) more corroded by fungi than without sand. This difference can be ascribed to heterogeneity of samples texture provided by numerous pores in cement pastes with quartz sand. Several macropores of about 1 mm diameter are clearly visible on the surfaces of cement cubes with sand covered by fungi spores after 1.5 year of exposition. Similar macropores appear in hydrated cements without sand after longer exposition (2.5 years).

Microscopic fungi settle and grow on the surfaces of building materials, penetrate into the pores, interact with the inorganic phases by organic acids production or by respiration process. Thus the growth of microscopic fungi on industrial Portland cement materials has proven to represent a significant factor changing the phase composition and mechanical properties of the material in question. The main result of this study consists in the following. SEM demonstrates the growth of fungal mycelium on all inoculated cement samples. The fungal reagent penetrates into the microstructure of material under study and separate the grains in it. Such mechanism of destruction represents one of the important fact or changing of cement materials properties under environment conditions.

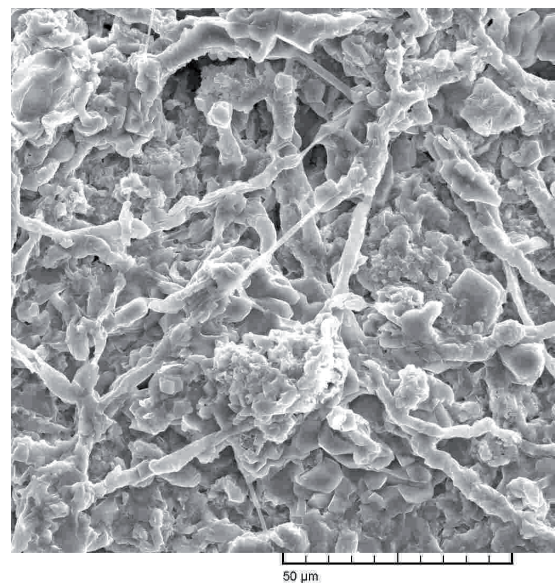


Rys. 4a.

Rozwój biowarstewek na zhydratyzowanych próbkach cementu po 2,5 roku ekspozycji

Fig. 4a.

Development of biofilms on hydrated cement samples after 2.5 years of exposition



Rys. 4b.

Fig. 4b.



Mikroskopowe grzybnie umiejscawiają się i rosną na powierzchniach materiałów budowlanych, wnikają do porów, reagują z fazami nieorganicznymi poprzez wytwarzanie kwasów organicznych lub przez procesy wymiany tlenu. W związku z tym wykazano że, rozrost mikroskopowych grzybni na przemysłowych materiałach z cementu portlandzkiego jest ważnym czynnikiem wpływającym na zmianę składu fazowego i właściwości mechanicznych rozpatrywanych materiałów. Najważniejszy wniosek z tych badań jest następujący. Mikroskop skaningowy pokazuje wzrost miceli grzybni na wszystkich zaszczepionych próbkach cementu. Grzybnia ta wnika do mikrostruktury badanego materiału i rozdziela w nim ziarna. Taki mechanizm destrukcji jest ważnym czynnikiem zmieniającym właściwości materiałów cementowych pozostającym pod wpływem środowiska.

#### 4. Wnioski

Niezbędnym jest ponowne podkreślenie, że chemia klinkieru cementu portlandzkiego wywodzi się ze składu chemicznego wyjściowych surowców.

Specjalną rolę w wysokotemperaturowych procesach powstawania klinkieru mają składniki uboczne.

Trzeba zwrócić uwagę na ważny dla praktyki fakt, że wszystkie składniki uboczne mogą zostać włączone do poszczególnych faz klinkierowych, w różnej ilości.

Jednak, składniki uboczne mogą stać się przyczyną częściowego rozkładu alitu. Specjalną rolę w tym procesie odgrywa MgO. Pociąga to za sobą możliwość zmiany udziałów faz krzemianowych (alit i belit).

Ważną konsekwencją podstawień jonowych w strukturach krystalicznych faz klinkierowych jest odstępstwo rzeczywistej zawartości faz w klinkierze i obliczonych w oparciu o skład chemiczny zestawu surowcowego.

Rzeczywiste fazy klinkierowe są wieloskładnikowymi roztworami stałymi i można je scharakteryzować przez duży i mały zakres występowania domieszek izomorficznych w ich strukturze krystalicznej.

Praktyczny wniosek, który można wyciągnąć ze składu chemicznego rzeczywistych faz klinkierowych jest następujący: znajomość dużego i małego zakresu występowania domieszek charakterystycznych dla każdej fazy i ich zawartość umożliwia przewidywania uprzywilejowanego rozmieszczenia składników ubocznych w tych fazach w oparciu o skład chemiczny zestawu surowcowego. Ponadto strukturalne właściwości faz umożliwiają wahania ich składu chemicznego i w konsekwencji zmiany struktury i właściwości, a także zmiany właściwości klinkieru i cementu jako całości.

Osobne zagadnienie stanowi proces niszczenia bezwodnego i zhydratyzowanego cementu przez wzrost grzybni, który postępuje stosunkowo szybko.

#### 4. Conclusions

It is necessary to mention once more that the chemistry of Portland cement clinker begins with the chemical composition of primary raw materials.

The special role in the high temperature processes of clinker formation belongs to the minor components.

The attention should be drawn to the important practical fact that all minor component can be distributed among the clinker phases in some amount.

However minor component can be reason of alite partly decomposition. Special role belongs to MgO in these processes. So relation between silicate phases (alite and belite) can be changed.

The important results of the process of ionic substitution in clinker phases crystal structures consists in the disagreement between the real content of phases and the calculated one in clinker on the base of chemical composition of raw mixture.

Real clinker phases are polycomponent solid solutions and can be characterized by major and minor set of isomorphous impurities in their crystal structure.

The practical conclusion which can be drawn from the chemical composition of real clinker phases is as follows: the knowledge of the major and minor sets of impurities that are characteristic for each phase and their content make possible to predict the preferential distribution of impurities among these phases on the basis of the chemical composition of the raw mixture. Besides, structural features of phases allow variations of their chemical compositions and consequently of the structure and properties as well as variation of clinker and cement properties as a whole.

Separate problem is the destruction process of unhydrated and hydrated cement by fungi growth, which proceeds relatively quickly.

#### Acknowledgement

The author is deeply grateful to Miss. T.V. Khamova who helped to prepare the manuscript for publication.

#### Literatura / References

1. V. V. Timashev, Proc. 7<sup>th</sup> Int. Symp. Chem. Cement, Vol. I, pp. 1-3/1-20, Paris 1980.
2. I. Maki, Cement-Wapno-Beton, R. 73, s.65 i 135 (2006).
3. A. I. Boikova, Proc. 8<sup>th</sup> Int. Symp. Chem. Cement, Rio de Janeiro, Vol. I, pp. 19-33 (1986).
4. H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, 2<sup>nd</sup> edition, p.459, Thomas Telford, London 1997.
5. A. I. Boikova, O.I. Fomicheva, I.E. Luginina, Proceedings of the 10<sup>th</sup> ICC, Gothenberg, Vol. I, pp. 1057 (1997).
6. I. A. Kondrateva, A. A. Gorbushina, A. I. Boikova, L. G. Galafutnik, Stroitelnie Materialy, No 7, p.58 (2006).