

## Wpływ domieszek kilku metali na właściwości krzemianu trójwapiowego

### The influence of few metals on the properties of tricalcium silicate

**Słowa kluczowe:** alit, polimorfizm, roztwory stałe w alicie Zn, Al, Mg i Cr, ciepło hydratacji

**Key words:** alite, polymorphism, solid solutions in alite Zn, Al, Mg and Cr, heat of hydration

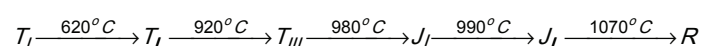
#### 1. Wprowadzenie

Krzemian trójwapiowy jest podstawową fazą klinkieru portlandzkiego i jego zawartość wynosi od 50% do 65%, przy czym ta mniejsza wartość dotyczy cementów belitowych. Fазie tej poświęcono wiele badań począwszy od jej struktury, złożonych przemian polimorficznych i roztworów stałych.

Strukturę krzemianu trójwapiowego opracował Jeffery (1), przy czym w związku z jej skomplikowaną budową uważa się ją za przybliżoną. Struktura ta jest zbudowana z tetraedrów krzemotlenowych, przy czym liczba koordynacyjna LK wynosi  $4 = [\text{SiO}_4]^{4-}$ . Tetraedry te są połączone jonami wapiowymi, które mają liczbę koordynacyjną 6 i tworzą tak zwaną podsieć kationową. W związku z tym, że tetraedry krzemotlenowe nie są ze sobą połączone ani jednym wierzchołkiem, krzemian trójwapiowy zaliczamy do ortokrzemianów.

Krzemian trójwapiowy tworzy wiele faz polimorficznych, których struktury są bardzo zbliżone (2). Wszystkie przemiany należą do przemian z przemieszczeniem i do ich przeprowadzenia wystarczy niewielkie przesunięcie atomów, bez zrywania wiązań w pierwszej strefie koordynacyjnej. Zachodzą więc one łatwiej, a entalpie przemian są małe. Faz wysokotemperaturowych nie udało się stabilizować gwałtownym chłodzeniem. Regourd (3) wyróżnia siedem odmian polimorficznych krzemianu trójwapiowego, które podano w tablicy 1.

Krzemian trójwapiowy  $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{O}$  tworzy następujący szereg faz polimorficznych:



Są to trzy polimorfy trójskośne, dwa jednoskośne i jeden rombowy.

W klinkierze, na skutek obecności domieszek izomorficznych, stabilizowana jest faza jednoskośna lub czasem romboedryczna – rombowa (4) [rysunek 2].

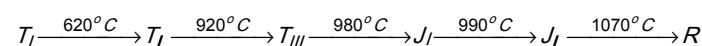
#### 1. Introduction

Tricalcium silicate is basic phase of Portland clinker and its content is in the range from 50% to 65%, wherein this lower value concerns belite cements. Many studies have been devoted to this phase, starting from its structure, complex polymorphic transformations and solid solutions.

The structure of tricalcium silicate was determined by Jeffery (1), however, it is considered to be approximate due to its complex construction. This structure is composed of silica–oxygen tetrahedra, and coordination number CN is  $4 = [\text{SiO}_4]^{4-}$ . These tetrahedra are bound by calcium ions, which have coordination number equal to 6 and form so called cationic sublattice. Due to the fact that silica–oxygen tetrahedra not share any corners, tricalcium silicate belongs to orthosilicates.

Tricalcium silicate forms several polymorphic phases, which structures are very similar (2). All transformations belong to the displacive type and even small displacement of atoms is sufficient to their occurring, without breaking the bonds in primary coordination sphere. Then they occur easily and the enthalpies of transformation are low. The high–temperature phases cannot be stabilised by rapid quenching. Regourd (3) distinguishes seven polymorphic forms of tricalcium silicate, which are given in Table 1.

Tricalcium silicate  $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{O}$  forms the following row of polymorphic phases:



These are three triclinic polymorphs [T], two monoclinic polymorphs [J] and one rhombohedral polymorph [R].

In clinker, monoclinic phase or sometimes rhombohedral – rhombic phase are stabilised due to the occurrence of isomorphic elements (4) [Fig. 2].

Faza jednoskośna 3 została opisana przez Makiego i Chromego (5). Regourd (3) znalazła tę fazę w próbkach zawierających 0,5% ZnO, jednak uważa, że jest to „odwrotna” forma fazy polimorficznej  $J_{II}$ , w której charakterystyczne linie 224,404 oraz 620,040 są odwrócone. Zakresy trwałości poszczególnych faz polimorficznych różnią się nieco między sobą w zależności od metody zastosowanej do ich wyznaczania. Do rozróżnienia poszczególnych faz polimorficznych  $C_3S$  na podstawie dyfraktogramów najważniejsze są dwa zakresy kątów  $2\theta$ : 31–33° oraz 51–52° (6)<sup>1</sup>.

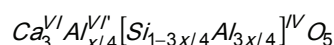
Praktyczne znaczenie przemian polimorficznych krzemianu trójwapieniowego jest niewielkie, gdyż nie ma ono wyraźniejszego wpływu na szybkość reakcji  $C_3S$  z wodą oraz na wytrzymałość cementu.

Roztwory stałe w krzemianie trójwapieniowym pozwalają na stabilizację różnych faz w niskiej temperaturze. Wzrost stężenia domieszki w roztworze stałym powoduje stabilizację fazy trwałej w coraz to wyższej temperaturze [tablica 3]. Spośród pojedynczych domieszek fazy trwałe w najwyższej temperaturze stabilizuje tylko ZnO. Jon  $Zn^{2+}$  zastępuje  $Ca^{2+}$  w sieci  $C_3S$  (7). Dodatek ZnO obniża temperatury przemian. Dalszymi tlenkami, które zastępują CaO, są MgO i BaO. Maksymalna rozpuszczalność MgO wynosi 2% w temp. 1550°C. Przy zawartości większej od 2% pojawia się peryklaz (7).

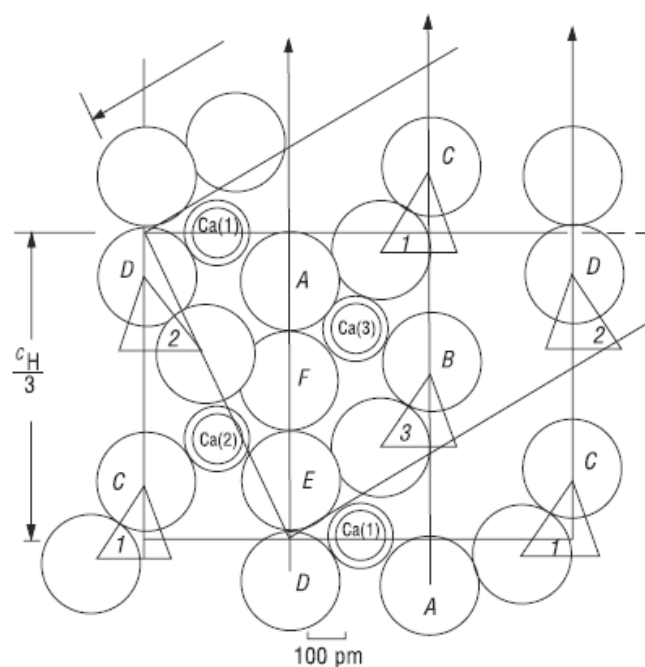
BaO rozpuszcza się w  $C_3S$  w bardzo ograniczonej ilości, wypierając substytucyjnie wapń (9). Można więc tym roztworom stałym przypisać wzór:  $(Ca_{1-x}Ba_x)_3[SiO_4]O$ , przy czym  $x \leq 0,02$  w temperaturze 1600°C (9). Niewielka zawartość BaO w formie roztworu stałego zwiększa szybkość twardnienia  $C_3S$  (9). Także  $Na_2O$  podstawia CaO w sieci  $C_3S$ ; stabilizowana jest struktura jednoskośna (10).

W klinkierach portlandzkich glin jest jonem najczęściej podstawiającym Si. Roztwory  $Al_2O_3$  w  $C_3S$  były badane przez Woermanna i in. (7) i Regourd (6). Wyróżniają oni dwa rodzaje roztworów stałych. Przy zawartości  $Al_2O_3$  do 0,45%  $Al^{3+}$  podstawia  $Si^{4+}$  w tetraedrach i równocześnie zajmuje wolne pozycje oktaedryczne, powodując tym samym utrzymanie elektrycznej neutralności sieci.

Te roztwory stałe można opisać wzorem:



przy czym  $x \leq 0,02$ , a VI jest wakancją oktaedryczną. Stabilizowana jest faza trójskośna pierwsza  $T_I$ .



Rys. 1. Pionowy przekrój przez dłuższą przekątną heksagonalnej komórki elementarnej  $C_3S$  (1)

Fig. 1. Vertical intersection through the longer diagonal of hexagonal unit cell (1)

Tablica 1 / Table 1  
FAZY POLIMORFICZNE  $C_3S$  (3)  
POLYMORPHS OF  $C_3S$  (3)

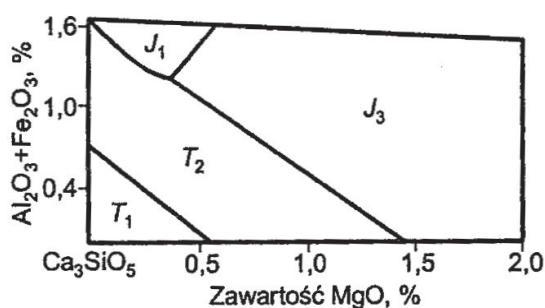
Temperatura przemiany Transformation temperature °C	Metoda badawcza / Method		
	Rentgenografia XRD	Mikroskopia Microscopy	Termiczna analiza różnicowa [entalpia, J/g] DTA [enthalpy, J/g]
1070	R	R	– <sup>a</sup>
1060	$J_{IIb}$	$J_3$	– <sup>a</sup>
990	$J_{IIa}$	$J_2, J_1$	0,209
980	$J_{Ia}$		0,209
920	$T_{III}$		4,19
620	$T_{II}$	$T_3, T_2$	2,51
120	$T_I$	$T_1$	–

<sup>a</sup> Na krzywych DTA nie występują przemiany  $R \rightarrow J_3$  i  $J_2 \rightarrow J_3$  / On DTA curves the transformations  $R \rightarrow J_3$  and  $J_2 \rightarrow J_3$  are not found

Phase monoclinic 3 was described by Maki and Chromy (5). Regourd (3) found this phase in samples containing 0.5 % of ZnO, but she states that it is “reversed” form of polymorphic phase  $J_{II}$ , in which the characteristic peaks 224, 404 and 620, 040 are reversed. The stability ranges of individual  $C_3S$  polymorphic phases can be somewhat different depending on the method used for their establishing. To distinguish the individual  $C_3S$  polymorphic phases with X-ray analysis, the most important are two ranges of  $2\theta$  angles: 31–33° and 51–52° (6)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Rentgenogramy faz polimorficznych  $C_3S$  podają Guinier i Regourd (6)

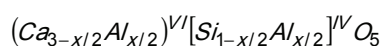
<sup>1</sup> Guinier and Regourd (6) presented X-ray patterns of  $C_3S$  polymorphic phases



Rys. 2. Przekrój przez układ CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pokazujący stabilizowaną, po ochłodzeniu próbki, fazę C<sub>3</sub>S; stosunek molowy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 (4)

Fig. 2. The section of the system CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showing stable polymorphic phase of C<sub>3</sub>S after cooling; molar ratio of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 (4)

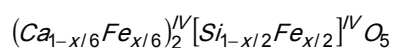
Po przekroczeniu 0,45% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jony Al<sup>3+</sup> podstawiają w tetraedrach Si oraz Ca w położeniach oktaedrycznych. Odpowiada tym rozтворom wzór:



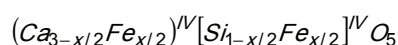
Równocześnie w mniejszym stopniu może także występować lokowanie się jonów glinu w wakacjach oktaedrycznych. Stabilizowana jest wówczas faza T<sub>II</sub>. Po przekroczeniu 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pojawiają się linie C<sub>3</sub>A na rentgenogramie, a więc jest to granica rozpuszczalności w temperaturze 1550°C.

Równoczesna zawartość Mg, a także Ba zmienia rodzaj podstawień Al. Mianowicie w przypadku Ba jony Al<sup>3+</sup> są wypierane z pozycji oktaedrycznych do tetraedrycznych, nabierają więc tylko charakteru kwasowego (13). Zakresy rozтворów stałych MgO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie ulegają zmianie i wynoszą odpowiednio 2% i 1%. Graniczna rozpuszczalność Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie zależy od temperatury, podczas gdy dla MgO bardzo rośnie z temperaturą [1,5% w temperaturze 1420°C].

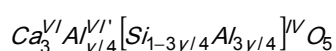
Zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w rozтворze stałym w C<sub>3</sub>S może wynosić maksymalnie 1,1%. W zakresie do 0,8% stabilizowana jest faza T<sub>I</sub>, a powyżej 0,8% faza T<sub>II</sub>. Według Fletchera (14) 3Fe<sup>3+</sup> podstawiają 3Ca<sup>2+</sup>, a 6Fe<sup>3+</sup> 6Si<sup>4+</sup>, natomiast różnicę ładunku kompensuje jeden jon Fe<sup>3+</sup> w pozycji międzywęzłowej. Hahn i in. (15) podają wzór:



śluszny przy Ca/Fe = 1. Gdy stosunek atomowy Ca/Fe zawarty jest w przedziale 1–1,25, podstawienie jest następujące:



Natomiast Ca/Al zmienia się od 1 do 2,25, co świadczy o podstawieniach przede wszystkim typu II:



T<sub>I</sub> i T<sub>II</sub> stabilizują pojedyncze domieszki, natomiast J<sub>I</sub> tylko dowolne pary spośród trzech tlenków Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i MgO. Jeśli Al występuje razem z Fe, to tylko Al zajmuje położenia oktaedryczne.

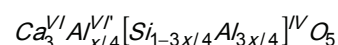
The practical importance of tricalcium silicate polymorphic transformations is inconsiderable, because it has no visible impact on the reaction rate of C<sub>3</sub>S with water and cement strength.

Solid solutions in tricalcium silicate can stabilize different phases at low temperature. The increase in foreign elements concentration in solid solution causes the stabilisation of phase stable at higher and higher temperature [Table 3]. Among the single foreign elements, stable phases at the highest temperature are stabilising only by ZnO. Zn<sup>2+</sup> ion substitutes Ca<sup>2+</sup> ion in the C<sub>3</sub>S lattice (7). ZnO addition decreases the transformations temperature. Further oxides, which substitute CaO are MgO and BaO. The maximum solubility of MgO is 2% at temperature of 1550°C. When the content is higher than 2%, periclase appears (7).

The solubility of BaO in C<sub>3</sub>S is very limited, and calcium is substituted and displaced (9). These solid solutions can be then described by the formula: (Ca<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>3</sub>[SiO<sub>4</sub>]O, where x is ≤ 0.02 at temperature of 1600°C (9). Low BaO content in the form of solid solution increases the rate of C<sub>3</sub>S hardening (9). Also Na<sub>2</sub>O substitutes CaO in C<sub>3</sub>S lattice; monoclinic structure is stabilised (10).

In Portland clinkers, aluminium is the ion, which substitutes Si the most frequently. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions in C<sub>3</sub>S were studied by Woermann et al. (7) and Regourd (6). They distinguish two types of solid solutions. When Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content does not exceed 0.45%, Al<sup>3+</sup> substitutes Si<sup>4+</sup> in tetrahedra and simultaneously occupies free octahedral positions, assuring maintenance of electrical neutrality of the lattice.

These solid solutions can be described by following formula:



where x is ≤ 0.02, and VI' is octahedral vacancy. The first triclinic phase T<sub>I</sub> is stabilized.

When Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exceeds 0.45%, Al<sup>3+</sup> ions substitute Si in tetrahedra and Ca in octahedral positions. The following formula corresponds to these solutions:



Simultaneously, in lower degree, aluminium ions can occupy the octahedral vacancies. Then, the phase T<sub>II</sub> is stabilised. After exceeding 1% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the peaks of C<sub>3</sub>A appear on X-ray pattern, thus it is the solubility limit at 1550°C.

In the presence of Mg and also Ba, the type of Al substitutions is changed. In the case of Ba, Al<sup>3+</sup> ions are displaced from octahedral to tetrahedral positions, thus they reach the acidic character (13). The ranges of solid solutions of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> remained unchanged and they are 2% and 1%, respectively. The solubility limit of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> does not depend on temperature, whereas for MgO is highly increasing with temperature [1.5% at 1420°C].

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in C<sub>3</sub>S solid solution can achieve maximum 1.1%. In the range up to 0.8% phase T<sub>I</sub> is stabilized, and phase T<sub>II</sub> above 0.8%. According to Fletcher (14), 3Fe<sup>3+</sup> substitute 3Ca<sup>2+</sup> and 6Fe<sup>3+</sup>

Tablica 2 / Table 2

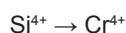
ZAWARTOŚCI RÓŻNYCH TLENKÓW, STABILIZUJĄCE FAZY POLIMORFICZNE C<sub>3</sub>S PO GWAŁTOWNYM OCHŁODZENIU OD TEMPERATURZE 1500°C (4, 11, 12)

CONTENT OF DIFFERENT OXIDES, STABILISING POLYMORPHIC PHASES OF C<sub>3</sub>S AFTER RAPID QUENCHING FROM TEMPERATURE OF 1500°C (4, 11, 12)

Tlenek Oxide	Dodatek stabilizujący fazę / Additive stabilising phase, %						Graniczna rozpuszczalność w temp. 1500°C Threshold solubility at temp. 1500°C, % mass
	T <sub>I</sub>	T <sub>II</sub>	T <sub>III</sub>	J <sub>I</sub>	J <sub>II</sub>	R	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–1,4	–	–	–	–	–	1,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–0,9	0,9–1,1	–	–	–	–	1,1
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–0,9	0,9–1,9	–	–	–	–	1,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–0,45	0,45–1,0	–	–	–	–	1,0
MgO	0–0,55	0,55–1,45	–	1,45–2,0	–	–	2,0
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–0,01	0,01–0,06	0,06 <sup>a</sup>	–	–	–	0,06 <sup>a</sup>
TiO <sub>2</sub>	0–0,005	0,005–0,13	–	–	–	–	0,13 <sup>a</sup>
BaO	0–0,5 <sup>a</sup>	0,5–1,0 <sup>a</sup>	1–1,05 <sup>a</sup>	1,05–1,75 <sup>a</sup>	–	–	1,75 <sup>a</sup>
ZnO	0–0,8	0,8–1,8	–	1,8–2,2	2,2–4,5	4,5–5,0	5,0 <sup>b</sup>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–1,0		–	1,0–1,5		2,0–4,0	4,0
MgO + + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + + TiO <sub>2</sub>	–		–	–		0,93 <sup>c</sup>	–
MgO + + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–		–	–		1,97	–
	–		–	–		2,43	–
	–		–	–		2,02 <sup>c</sup>	–
	–		–	–		0,96	–
	–		–	–		1,91	–

<sup>a</sup> w procentach molowych / mole %; <sup>b</sup> w temperaturze 1400°C / at 1400°C; <sup>c</sup> traktowany jako syntetyczny alit / regarded as synthetic alite

Jon chromu podstawia atom krzemu w sieci C<sub>3</sub>S, a ponieważ może występować na dwóch stopniach utlenienia, powstają wakanecje wapniowe według schematu:



Boikowa (16) wysuwa hipotezę powstawania obok wapniowych także wakanecji krzemowych:

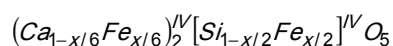


Uważa się, że roztwory stałe C<sub>3</sub>S + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> są półprzewodnikiem typu p.

Toropow i Boikowa (17) badali roztwory stałe krzemianu trójwapniowego z krzemianami ziem rzadkich i itru oraz germanianami wapnia. Stwierdzili, że jest duże podobieństwo między Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> a Ca<sub>3</sub>GeO<sub>5</sub>, które są izomorficzne. Germanian trójwapniowy ma także sześć faz polimorficznych T<sub>I</sub>, T<sub>II</sub>, T<sub>III</sub>, J<sub>I</sub> i J<sub>II</sub> oraz R.

Ti<sup>4+</sup> podstawia Si<sup>4+</sup> w C<sub>3</sub>S w temperaturze 1600°C aż do 0,14 mola 3CaO·TiO<sub>2</sub>. Stabilizuje się faza T<sub>II</sub>. Także Kondo i Yoshida (18) uważają, że w alicie rozpuszczają się niewielkie ilości TiO<sub>2</sub>, do 0,13 mola 3CaO·TiO<sub>2</sub>; po przekroczeniu tej ilości C<sub>3</sub>S ulega rozkładowi na wolne CaO i tytanian wapnia. Natomiast mangan tworzy roztwory stałe w C<sub>3</sub>S w bardzo ograniczonym zakresie.

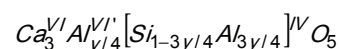
substitute 6Si<sup>4+</sup>, however, the charge difference is compensated by one ion of Fe<sup>3+</sup> in interstitial position. Hahn et al. (15) give the formula:



valid for Ca/Fe = 1. When the atomic ratio Ca/Fe is in the range of 1–1.25, the substitution is as follows:

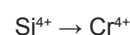


However, Ca/Al changes from 1 to 2.25, which mainly testifies about substitution of type II:



T<sub>I</sub> and T<sub>II</sub> are stabilized by single foreign ions, but J<sub>I</sub> by arbitrary pairs from among three oxides: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO. If Al occurs together with Fe, then only Al occupies the octahedral positions.

Chromium ion substitutes silicon ion in C<sub>3</sub>S lattice, and because it can occur on two oxidized levels, the calcium vacancies can be formed, according to the scheme:



Boikowa (16) puts forward the hypothesis that besides calcium also silicon vacancies can be formed:



Kondo i Yoshida (18) określają rozpuszczalność  $3\text{CaO}\cdot\text{MnO}_2$  na 0,06 mola. Jon  $\text{Mn}^{2+}$  w ilości do 0,02 mola podstawia  $\text{Si}^{4+}$ , a po przekroczeniu tej ilości  $\text{Mn}^{2+}$  podstawia  $\text{Ca}^{2+}$ , a  $\text{Mn}^{4+}$   $\text{Si}^{4+}$  w stosunku 3:1. Kondo i Yoshida (18) nie wykluczają także lokowania się jonów manganu w lukach występujących w strukturze  $\text{C}_3\text{S}$ . Przy stężeniu  $3\text{CaO}\cdot\text{MnO}_2$  wynoszącym 0,01 mola stabilizuje się faza  $T_{II}$ , a przy większym stężeniu –  $T_{III}$ .

Liczne prace dotyczą także wpływu roztworów stałych  $\text{C}_3\text{S}$  na aktywność hydrauliczną tej fazy. Panuje przy tym pogląd, że zmiany reaktywności różnych faz  $\text{C}_3\text{S}$  w stosunku do wody nie są związane z polimorfizmem tej fazy, lecz przede wszystkim z defektami struktury krystalicznej, wywołanymi przez roztwory stałe. Przede wszystkim wymienia się tutaj wakancje, obecność domieszek, występowanie dyslokacji, defekty powierzchniowe. Jest bardzo prawdopodobne, że duże znaczenie mają także właściwości jonów domieszkowych (19). Roztwór stały z  $\text{BaO}$  (19) wyróżnia się szybszą hydratacją. Roztwory stałe z  $\text{Al}$  lub  $\text{Fe}$  zapewniają lepszą wytrzymałość zapraw niż roztwory zawierający  $\text{Mg}$ .

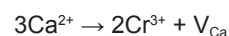
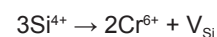
Na podstawie badań Gutta i Smitha, Lea (20) podaje, że  $\text{C}_3\text{S}$  przyjmuje 2,9%  $\text{SO}_3$  w formie roztworu stałego w temperaturze  $1310^\circ\text{C}$ . Jon  $\text{S}^{6+}$  podstawia  $2\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{2}\text{Si}^{4+}$  i można przyjąć jako roztwór stały: 92% moli  $\text{C}_3\text{S}$  i 8% moli „ $2\text{CaSO}_4\cdot\text{SiO}_2$ ”.

Alit w klinkierze portlandzkim zawiera przede wszystkim w roztworze stałym  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{MgO}$ , które stabilizują fazę  $J_1$ . Jak więc już wcześniej podano, alit w klinkierze występuje najczęściej w fazie  $J_1$ , a przy większej zawartości  $\text{MgO}$  i  $\text{SO}_3$  – w fazie  $J_3$ , rzadziej heksagonalnej [ $R$ ] lub trójskośnej [ $T_2$ ]. Czasem występuje odwrócona faza  $J_2$ .

Zawartość domieszek izomorficznych w alicie jest znaczna, a powstałe roztwory stałe mają bardzo złożony skład chemiczny. W związku z tym, że pustki w  $\text{C}_3\text{S}$  mogą pomieścić tylko bardzo ograniczoną liczbę jonów, roztwory stałe bardzo zaburzają strukturę tej fazy. Składy chemiczne głównych faz klinkierowych podano w tabelicy 3. Badania za pomocą mikros sondy elektronowej wykazały, że stosunek  $\text{C/S}$  klinkierowej fazy alitu jest przeważnie większy od 3 i waha się z reguły od 3,02 do 3,04, co przypisuje się właśnie roztworom stałym. Przykłady zawartości domieszek w dwóch alitach o różnej strukturze podano za Regourd (3) w tabelicy 4.

W tabelicy 4 podano zakresy występowania różnych tlenków w roztworach stałych w klinkierze. Wynika stąd, że faza alitu nie jest krzemianem trójwapniowym, lecz roztworami stałymi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{MgO}$  w  $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{O}$ . Przy zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do 0,45%  $\text{Al}^{3+}$  podstawia  $\text{Si}^{4+}$  w tetraedrach i równocześnie zajmuje wolne pozycje oktaedryczne, powodując tym samym utrzymanie elektrycznej neutralności sieci.

Jak wynika z omówienia literatury bardzo duże zainteresowanie wzbudziły badania struktury krzemianu trójwapniowego zawierającego domieszki różnych kationów. Natomiast bardzo mało badań obejmowało wpływ tych domieszek na proces hydratacji krzemianu trójwapniowego i jego wytrzymałość z domieszkami. Z tego względu przeprowadzono doświadczenia obejmujące przede wszystkim



It is stated that the solid solutions of  $\text{C}_3\text{S} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  are semiconductors of type  $p$ .

Toropov and Boikova (17) have studied the solid solutions of tricalcium silicate with the rare earth silicates and yttrium, as well as calcium germinates. They stated high similarity between  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  and  $\text{Ca}_3\text{GeO}_5$ , which are isomorphic. Tricalcium germinate also has six polymorphic phases  $T_I$ ,  $T_{II}$ ,  $T_{III}$ ,  $J_I$ ,  $J_{II}$  and  $R$ .

$\text{Ti}^{4+}$  substitutes  $\text{Si}^{4+}$  in  $\text{C}_3\text{S}$  at  $1600^\circ\text{C}$  up to 0.14 moles of  $3\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ .  $T_{II}$  phase is stabilized. Also Kondo and Yoshida (18) stated that small quantities of  $\text{TiO}_2$  can dissolve in alite, up to 0.13 moles of  $3\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ ; higher quantities caused decomposition of  $\text{C}_3\text{S}$  to free  $\text{CaO}$  and calcium titanate. However, manganese forms solid solutions in  $\text{C}_3\text{S}$  in very limited extent. Kondo and Yoshida (18) have determined the solubility of  $3\text{CaO}\cdot\text{MnO}_2$  as 0.06 moles.  $\text{Mn}^{2+}$  ion in amount up to 0.02 moles substitutes  $\text{Si}^{4+}$  and in higher quantities  $\text{Mn}^{2+}$  substitutes  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  substitutes  $\text{Si}^{4+}$  in 3:1 ratio. Kondo and Yoshida (18) do not exclude placing of manganese ions in the lattice defects, existing in the  $\text{C}_3\text{S}$  structure. At the  $3\text{CaO}\cdot\text{MnO}_2$  concentration equal to 0.01 moles,  $T_{II}$  phase is stabilized and at higher concentration -  $T_{III}$ .

Several works are also devoted to the effect of  $\text{C}_3\text{S}$  solid solutions on hydraulic activity of this phase. There is a view that the reactivity changes of different  $\text{C}_3\text{S}$  phases in relation to water are not linked with the polymorphism of this phase, but principally with the crystal structure defects, caused by solid solutions. Primarily the vacancies, the presence of foreign elements, and dislocations, as well as superficial defects are listed. It is much likely that very important are also the properties of minor elements (19). Solid solution with  $\text{BaO}$  (19) is distinguished by quicker hydration. Solid solutions with  $\text{Al}$  or  $\text{Fe}$  assure higher strength of mortars than the solution containing  $\text{Mg}$ .

Based on the studies of Gutt and Smith, Lea (20) gives that  $\text{C}_3\text{S}$  can take 2.9% of  $\text{SO}_3$  in the form of solid solution at  $1310^\circ\text{C}$ .  $\text{S}^{6+}$  substitutes  $2\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{2}\text{Si}^{4+}$  and solid solution has the composition: 92 moles % of  $\text{C}_3\text{S}$  and 8 moles % of “ $2\text{CaSO}_4\cdot\text{SiO}_2$ ”.

Alite in Portland clinker contains primarily in solid solution  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$ , which stabilize phase  $J_1$ . Thus, as it was aforementioned, alite in clinker forms the most frequently phase  $J_1$ , and at higher  $\text{MgO}$  and  $\text{SO}_3$  content - phase  $J_3$ , seldom hexagonal [ $R$ ] or triclinic [ $T_2$ ]. Sometimes the inversed phase  $J_2$  can be found.

The content of isomorphic foreign elements in alite is significant, and the formed solid solutions have a very complex chemical composition. In connection with very limited quantity of ions which can be placed in voids in  $\text{C}_3\text{S}$ , the solid solutions introduce many defects in the structure of this phase. Chemical compositions of the main clinker phases are given in Table 3. The examinations with electron microprobe have shown that  $\text{C/S}$  molar ratio of alite in clinker is mostly higher than 3 and as the rule is in the range

Tablica 3 / Table 3

ZAWARTOŚCI DOMIESZEK [% MAS.] NAJCZĘŚCIEJ SPOTYKANE W FAZACH KLINKIEROWYCH

CONTENT OF FOREIGN ELEMENTS [% MASS] THE MOST FREQUENTLY FOUND IN CLINKER PHASES

Faza / Phase	Tlenek <sup>a</sup> / Oxide <sup>a</sup>						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Alit/ Alite	0,7–1,7	0,4–1,6	0,3–1,0	–	0,1–0,3	0,1–0,3	0,1–0,4
Belit / Belite	1,1–2,6	0,7–2,2	0,2–0,6	–	0,2–1,0	0,3–1,0	0,1–0,3
C <sub>3</sub> A	–	4,4–6,0	0,4–1,0	2,1–4,2	0,3–1,7	0,4–1,1	0,1–0,6
Ferrytowa / Ferrite	–	–	0,4–3,8	1,2–6,0	0,0–0,5	0,0–0,1	0,9–2,6

<sup>a</sup> Ponadto: Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w alicie i belicie 0,01–0,06, w fazie ferrytowej do 0,06; SO<sub>3</sub> w alicie 0,02–0,17, w belicie 0,1–0,7% mas. / Additionally Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in alite and belite 0.01 – 0.06, in ferrite to 0.06; SO<sub>3</sub> in alite 0.02 – 0.17, in belite 0.1 – 0.7% mass

Tablica 4 / Table 4

DOMIESZKI [% MAS.] W KRYSZTAŁACH ALITU W DWÓCH KLINKIERACH PRZEMYSŁOWYCH (3)

FOREIGN ELEMENTS [% MASS] IN ALITE CRYSTALS IN TWO INDUSTRIAL CLINKERS (3)

Tlenek/Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
Alit jednosk. 3 / Alite monoclinic 3	0,8±0,1	0,6±0,2	0,98±0,07	0,20±0,02	0,20±0,02	0,12 ±0,05	0,02
Alit jednosk. 2 [pseudotrygonalny] Alite monoclinic 2 [pseudo-trigonal]	1,0±0,1	0,6±0,1	0,59±0,07	0,02±0,005	0,10±0,02	0,20 ±0,05	0,17±0,05

wpływ ZnO, który jak to wynika z tablicy 3 wyróżnia się największą zawartością w roztworach stałych. Ponadto zbadano wpływ roztworów stałych tlenków glinu i magnezu, które zawsze występują w alicie w klinkierze portlandzkim. Dla porównania objęto także doświadczeniami chrom, który ma bardzo mały wpływ na zmiany polimorficzne krzemianu trójwapniowego, bowiem stabilizuje tylko odmianę T<sub>1</sub>.

## 2. Wyniki badań wytrzymałości próbek C<sub>3</sub>S stabilizowanych tlenkami metali.

W związku z bardzo małą ilością badań obejmujących wpływ roztworów stałych w krzemianie trójwapniowym na jego wytrzymałość przeprowadzono takie doświadczenia. Obejmowały one przede wszystkim cynk, a także glin, magnez i chrom oraz „syntetyczny” alit, czyli równoczesny dodatek magnezu i glinu, w ilości po 2% każdego z tlenków.

Próbki krzemianu trójwapniowego uzyskiwano przez prażenie wodorotlenku wapnia cz.d.a. i pyłu krzemionkowego w laboratoryjnym piecu kanthalowym, w temperaturze 1500°C. Czas prażenia w maksymalnej temperaturze wynosił 2 godziny, a próbki chłodzono w powietrzu, po ich wyjęciu w temperaturze 1300°C. Z reguły próbki prażono dwukrotnie, ucierając w moździerzu agatowym po ochłodzeniu. Brak innych linii dyfrakcyjnych, poza krzemianem trójwapniowym, stanowił dowód prawidłowego przebiegu syntezy.

Zbadano ciężar właściwy uzyskanych próbek krzemian trójwapniowego z domieszką podanych tlenków metali, a wyniki podano w tablicy 5. Ciężar właściwy sproszkowanych próbek oznaczono piknometrycznie, stosując naftę jako ciecz piknometryczną. Pomiar wykonywano równolegle w dwóch piknometrach, a w związku

from 3.02 to 3.04, which is just ascribed to solid solutions. The examples of foreign elements content in two alites with different structures are given after Regourd (3) in Table 4.

The ranges of various oxides contents in solid solutions in clinker are presented in Table 4. This data indicates that alite is not tricalcium silicate, but solid solutions of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO in Ca<sub>3</sub>[SiO<sub>4</sub>]O. When the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content does not exceed 0.45%, Al<sup>3+</sup> substitutes Si<sup>4+</sup> in tetrahedra and simultaneously occupies free octahedral positions, assuring maintenance of electrical neutrality of the lattice.

As it follows from discussed works, examinations of the structure of tricalcium silicate containing foreign elements of various cations aroused very big interest. However, very small number of studies included the influence of these foreign elements on hydration process of tricalcium silicate and its strength with foreign elements. From this reason, the studies including primarily the influence of ZnO, which, as shown in Table 3, is characterized by the highest content in solid solutions, were conducted. Additionally, the influence of the solid solutions of aluminium and magnesium oxides,

Tablica 5 / Table 5

CIĘŻAR WŁAŚCIWY KRZEMIANU TRÓJWAPNIOWEGO Z RÓŻNYMI DOMIESZKAMI

SPECIFIC GRAVITY OF TRICALCIUM SILICATE WITH VARIOUS FOREIGN ELEMENTS

Próbka / Sample	g/cm <sup>3</sup>	Próbka / Sample	g/cm <sup>3</sup>
C <sub>3</sub> S + 2% ZnO	3,268	C <sub>3</sub> S + 2% MgO + 2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,22
C <sub>3</sub> S + 3% ZnO	3,283	C <sub>3</sub> S + 1% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,23
C <sub>3</sub> S + 5% ZnO	3,305	C <sub>3</sub> S + 0,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,21
C <sub>3</sub> S + 2% MgO	3,21	C <sub>3</sub> S + 1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,21

z bardzo mało różniącymi się wynikami, jako wynik przyjęto wartość średnią z tych dwóch pomiarów.

Oznaczono również powierzchnię właściwą próbek metodą Blaine'a, rozdrobnionych w małym pierścieniowym młynku metalowym; wyniki podano w tablicy 6.

Wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie zaczynów z  $C_3S$  z dodatkami różnych metali, o stosunku w/s = 0,35 po 1, 2, 7 i 28 dniach zebrano w tablicach 7a-c. Do pomiarów stosowano sześciennie kostki o boku 20 mm, przy czym stosowano zawsze 4 kostki, a wynik stanowi średnią. Po zaformowaniu kostki jedną dobę przebywały w formach przykrytych folią, w temperaturze 20°C i WW = 90%. Po rozformowaniu próbki przechowywano nad wodą w zamkniętym pojemniku. Podane w tablicach wyniki pomiarów wytrzymałości są średnimi z badań 4 kostek, wraz z podanymi odchyleniami standardowymi [SD].

Pomiary wytrzymałości wykazały, że najlepsze wyniki zapewnia dodatek cynku, przy czym wytrzymałość po 1, 2 i 7 dniach rośnie z jego zawartością, natomiast po 28 dniach zależność ta jest odwrotna. Największą wytrzymałość ma krzemian trójwapienny z dodatkiem 2% ZnO. Na drugim miejscu lokuje się „syntetyczny” alit, który zapewnia największą wytrzymałość po 1 i 2 dniach, a taką samą jak 3% dodatek ZnO po 7 dniach. Dobrą wytrzymałość daje także dodatek 2% MgO, z wyjątkiem krótkich czasów dojrzewania.

Dodatek  $Al_2O_3$  zwiększa wytrzymałość gdy wynosi on 0,5%, natomiast 1% ma niekorzystny wpływ, z wyjątkiem pierwszego dnia.

Dodatek chromu daje najgorsze wytrzymałości, znacznie mniejsze od wszystkich badanych roztworów stałych.

### 3. Badania ciepła hydratacji

Przeprowadzono badania ciepła hydratacji za pomocą nieadiabatyicznego, niezotemicznego mikrokalorymetru, z których najważniejsze pokazano na rysunkach 3 – 6.

Uzyskane wyniki pokazują, że zawartość jonów cynku podstawiające wapń w krzemianie trójwapiennym powoduje znaczne zwiększenie ciepła hydratacji, jednak przy dosyć znacznym zwiększeniu okresu indukcji. Okres indukcji wzrasta ze zwiększeniem zawartości ZnO w roztworze stałym. Natomiast dodatek 5% ZnO, obok zwiększenia okresu indukcji, zmniejsza nieznacznie ciepło hydratacji [rysunek 4a i 4b]. Większe ciepło hydratacji dobrze zgadza się ze znacznym wzrostem wytrzymałości po jednym,

Tablica 6 / Table 6

POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA PRÓBEK

SPECIFIC SURFACE AREA OF SAMPLES

Próbka / Sample	Powierzchnia / Surface $cm^2/g$	Próbka / Sample	Powierzchnia / Surface $cm^2/g$
$C_3S$ + 2% ZnO	1950	$C_3S$ + 2% MgO + 2% $Al_2O_3$	2300
$C_3S$ + 3% ZnO	2400	$C_3S$ + 1% $Cr_2O_3$	1750
$C_3S$ + 5% ZnO	2450	$C_3S$ + 0,5% $Al_2O_3$	2300
$C_3S$ + 2% MgO	3360	$C_3S$ + 1% $Al_2O_3$	2300

which always occur in alite in Portland clinker, was also examined. The experiments with chromium, which has very low influence on polymorphic changes of tricalcium silicate, because it stabilises only  $T_1$  phase, were also included for comparison.

### 2. Compressive strength measurements of $C_3S$ samples stabilised by metal oxides

Due to the very small amount of studies concerning the influence of solid solutions in tricalcium silicate on its strength, such experiments were carried out. These measurements included primarily zinc, and also aluminium, magnesium and chromium, as well as “synthetic” alite, thus simultaneous addition of magnesium and aluminium, in amount of 2% of each oxide.

Tricalcium silicate samples were obtained by burning of calcium hydroxide pure p.a. and silica fume in laboratory Kanthal furnace at temperature of 1500°C. Burning time at maximum temperature was 2 hours, and samples were cooling in air, after their removing at temperature of 1300°C. As a rule, samples were burning twice and pounding in agate mortar after cooling. Absence of other X-ray peaks, except tricalcium silicate, was a proof of the proper course of the synthesis.

Specific gravity of the obtained samples of tricalcium silicate with the addition of given metal oxides was measured, and the results are presented in Table 5. Specific gravity of powdered samples was determined by pycnometry, using kerosene as a pycnometric liquid. Measurements were conducted simultaneously in two pycnometers, and due to very similar results, the average value from these two measurements was given as a final result.

Specific surface area of samples ground in small metal ring mill was determined; the results are given in Table 6.

Compressive strength results of pastes containing  $C_3S$  with various metal additives, with w/b ratio = 0.35 after 1, 2, 7 and 28 days are presented in Tables 7a-c. 20 mm cubes were tested, always 4 cubes, and the result is the average value. After moulding, cubes were stored for one day in moulds covered with foil, at temperature of 20°C and RH = 90%. After demoulding, samples were stored above the water in a closed container. The strength results given in tables are average values of 4 cubes, along with given standard deviations [SD].

The strength measurements have shown that the best results ensues zinc addition, where compressive strength after 1, 2 and 7 days

Tablica 7a / Table 7a

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE KRZEMIANU TRÓJWAPNIOWEGO Z RÓŻNYM DODATKIEM ZnO  
 COMPRESSIVE STRENGTH OF TRICALCIUM SILICATE WITH VARIOUS ZnO ADDITION

C <sub>3</sub> S + ZnO	Wytrzymałości/Compressive strength, MPa					
	2%		3%		5%	
	Średnia/Average	SD*	Średnia/Average	SD	Średnia/Average	SD
1 dzień/day	11,28	0,97	15,75	1,25	16,40	0,72
2 dni/days	16,40	1,18	24,99	1,78	27,39	2,19
7 dni/days	37,43	3,12	43,97	1,74	55,69	2,32
28 dni/days	101,36	10,78	88,72	6,72	63,06	3,85

\* SD – standard deviation

Tablica 7b / Table 7b

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE KRZEMIANU TRÓJWAPNIOWEGO Z DODATKIEM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 COMPRESSIVE STRENGTH OF TRICALCIUM SILICATE WITH Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ADDITIONS

C <sub>3</sub> S + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> lub/or Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Wytrzymałości/Compressive strength, MPa					
	0,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Średnia/Average	SD*	Średnia/Average	SD	Średnia/Average	SD
1 dzień / 1 day	2,50	0,19	3,37	0,10	0,95	0,02
2 dni / 2 days	4,93	0,29	4,47	0,29	1,52	0,04
7 dni / 7 days	20,00	1,08	11,60	0,60	3,79	0,09
28 dni / 28 days	77,25	3,99	25,11	1,66	8,67	0,66

\* SD – standard deviation

dwóch i siedmiu dniach, z wyjątkiem C<sub>3</sub>S + 5% ZnO, który ma nieznacznie mniejsze ciepło hydratacji, a jednak wytrzymałość aż do 7 dni jest największa.

Natomiast dodatek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zmniejsza znacznie ciepło hydratacji, które jest mniejsze od krzemianu trójwapniowego bez domieszek. Natomiast „syntetyczny” alit, zawierający 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% MgO ma nieco większe ciepło hydratacji i znacznie krótszy okres indukcji [rysunki 5a i 5b].

Proces hydratacji krzemianu trójwapniowego z dodatkiem chromu jest najwolniejszy, a okres indukcji najdłuższy. Jest tylko krótszy od próbki z dodatkiem 5% ZnO. Natomiast ciepło hydratacji jest najmniejsze [rysunek 6b]. Ten proces hydratacji zgadza się dobrze z oznaczonymi wytrzymałościami, które są również najgorsze [tablica 7b].

#### 4. Badania faz powstających w trakcie hydratacji C<sub>3</sub>S + 2% Zn

Wyniki obserwacji próbek po 2 dniach hydratacji w wodzie, w temperaturze 20°C ± 2°C dały bardzo ciekawe wyniki.

Za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej, z zastosowaniem mikroskopu wyposażonego w analizator rentgenowski przeprowadzono obserwacje mikrostruktury próbek krzemianu trójwapniowego z dodatkiem 2% Zn, po różnym okresie hydratacji. Wybrano C<sub>3</sub>S z takim dodatkiem cynku gdyż ma on największą

Tablica 7c / Table 7c

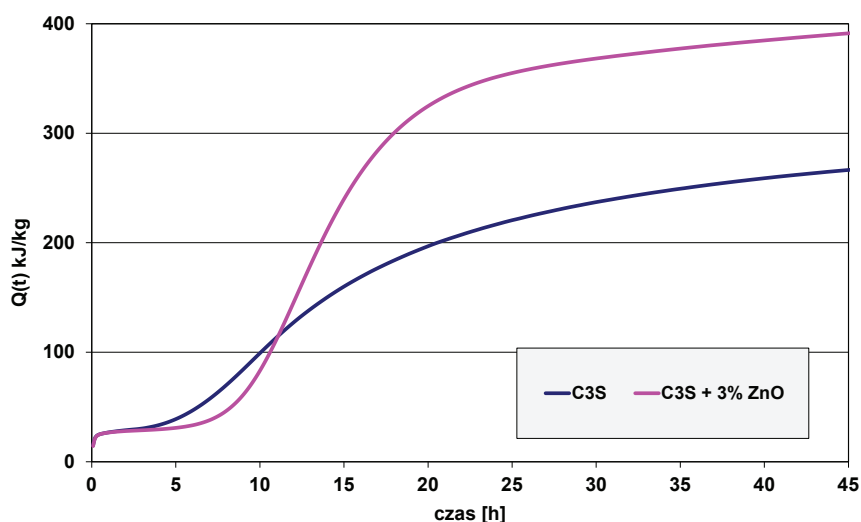
WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE KRZEMIANU TRÓJWAPNIOWEGO Z DODATKIEM MgO I „SYNTEZYCZNY” ALIT  
 COMPRESSIVE STRENGTH OF TRICALCIUM SILICATE WITH MgO ADDITION AND “SYNTHETIC” ALITE

C <sub>3</sub> S + domieszki C <sub>3</sub> S + foreign elements	Wytrzymałości/Compressive strength, MPa			
	2% MgO + 2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2% MgO	
	Średnia Average	SD	Średnia Average	SD
1 dzień/day	22,72	1,21	6,45	0,49
2 dni/days	38,07	1,03	12,51	0,29
7 dni/days	43,25	1,95	37,27	0,47
28 dni/days	68,33	3,95	75,35	3,70

increases with its content, while after 28 days this relationship is reversed. The highest compressive strength has tricalcium silicate with 2% of ZnO addition. The second place occupies “synthetic” alite, which provides the highest compressive strength after 1 and 2 days, and the same as samples with 3% of ZnO after 7 days. Good compressive strength is also given by the addition of 2% of MgO, except short periods of hardening.

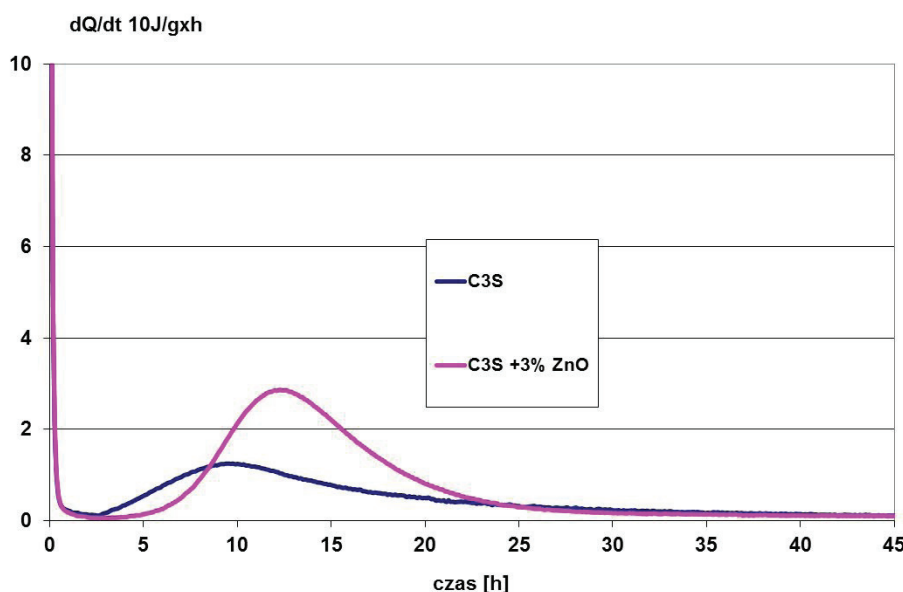
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition causes increase in compressive strength, when its content is 0.5%, while 1% has unfavourable influence, except first day.





Rys. 3a. Krzywe ciepła hydratacji  $C_3S$  bez i z dodatkiem 3% ZnO

Fig. 3a. Heat of hydration curves of  $C_3S$  without additive and with 3% of ZnO



Rys. 3b. Krzywe szybkości wydzielania ciepła hydratacji  $C_3S$  oraz  $C_3S$  z dodatkiem 3% ZnO

Fig. 3b. Curves of hydration rate evolution of  $C_3S$  without additive and with 3% of ZnO

wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach [tablica 7a]. Można jednak przypuszczać, że mikrostruktura próbek nie będzie ulegała dostrzegalnym zmianom w przypadku próbek z 2% lub z 3% ZnO. Na rysunku 7 pokazano mikrostrukturę próbki po dwóch dniach hydratacji.

Większość ziaren pokrywa zewnętrzna faza C-S-H, są jednak także ziarna o gładkich powierzchniach.

Są to przeważnie ziarna krzemianu trójwapiowego, które nie przereagowały z wodą oraz portlandyt.

Przy większym powiększeniu widać fazę C-S-H o włóknistej morfologii oraz zrost kilku kryształów o pseudoheksagonalnej symetrii. Wykonana mikroanaliza [tablica 8b] wykazała, że jest to również

Chromium addition gives worse compressive strength, significantly lower than all tested solid solutions.

### 3. Heat of hydration studies

Measurements of heat of hydration on non-adiabatic, non-isothermal calorimeter were conducted, and the main results are presented on Figs. 3 – 6.

Obtained results show that the content of zinc ions substituting calcium in tricalcium silicate cause significant increase in heat of hydration, but with a considerable extension of the induction period. Induction period is longer and longer with the increase in ZnO content in solid solution. However, 5% of ZnO addition, next to the extension of the induction period, slightly decreases heat of hydration [Figs. 4a and 4b]. Higher heat of hydration well corresponds to significant increase in compressive strength after 1, 2 and 7 days, except  $C_3S + 5\% \text{ ZnO}$ , which has slightly lower heat of hydration, nonetheless compressive strength is the highest up to 7 days.

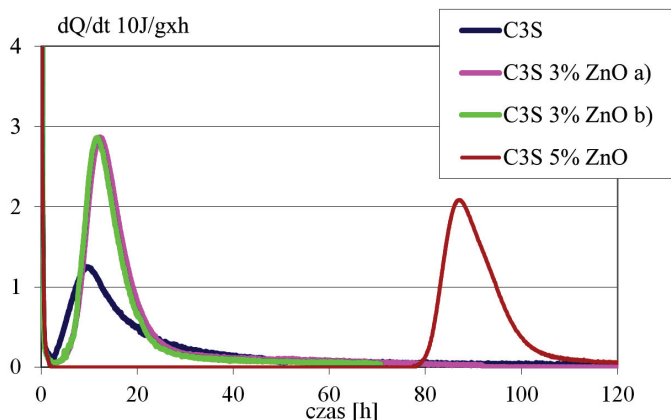
However,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition significantly decreases the heat of hydration, which is lower than in the case of tricalcium silicate without foreign elements. On the other hand, “synthetic” alite, containing 2%  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\% \text{ MgO}$  has slightly higher heat of hydration and significantly shorter induction period [Figs. 5a and 5b].

Hydration process of tricalcium silicate with chromium addition is the slowest, and induction period is the longest. It is shorter only than sample with 5% of ZnO addition. But heat of hydration is the lowest [Fig. 6b]. This hydration process well corresponds with obtained compressive strength, which is also the worst [Table 7b].

### 4. Studies of phases formed during hydration of $C_3S + 2\% \text{ Zn}$

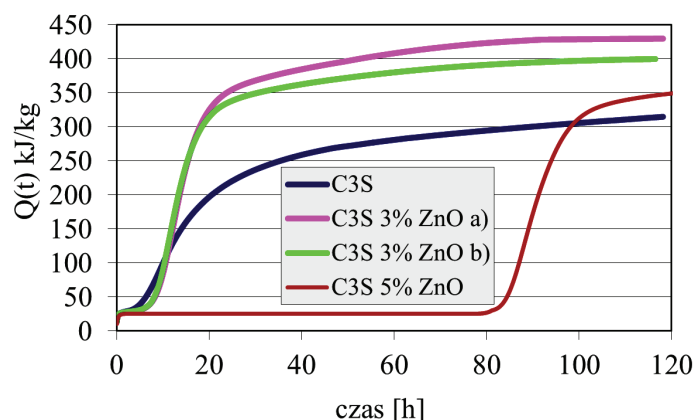
Observations results of samples after 2 days of hydration in water, at temperature of  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  gave very interesting results.

Microstructure observations of tricalcium silicate with 2% of ZnO addition, after various hydration periods were conducted using scanning electron microscopy with X-ray microanalyzer.  $C_3S$  with such zinc addition was chosen because it has the highest compressive strength after 28 days [Table 7a]. However, it can be



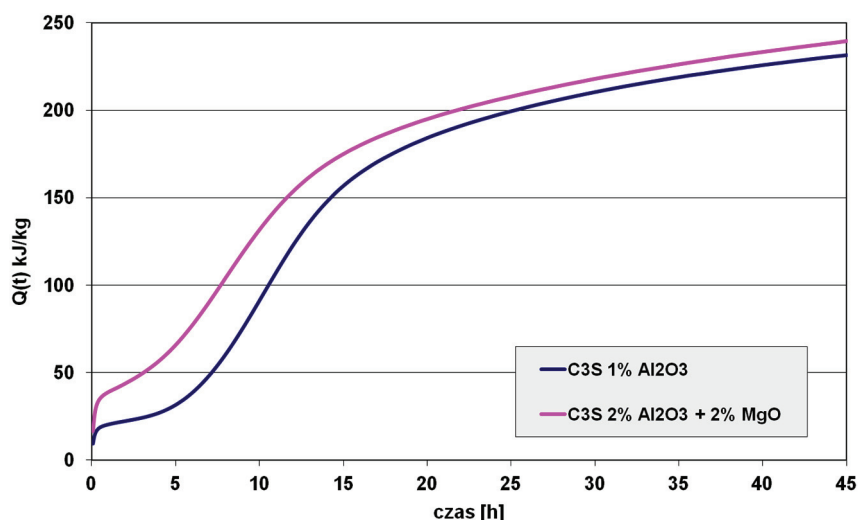
Rys. 4a. Krzywe szybkości wydzielania ciepła C<sub>3</sub>S z dodatkiem ZnO; dwie próbki z 3% ZnO i jedna z 5%

Fig. 4a. Curves of hydration rate evolution of C<sub>3</sub>S with ZnO addition; two samples with 3% of ZnO and one sample with 5% of ZnO



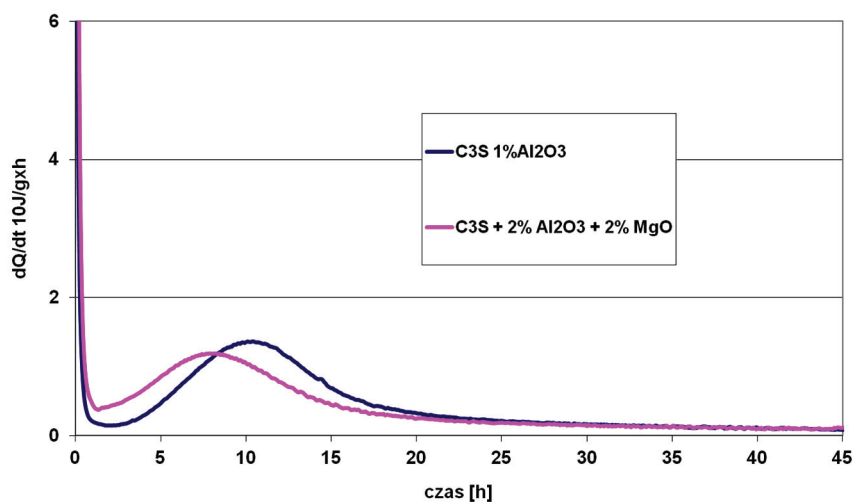
Rys. 4b. Krzywe ciepła hydratacji próbek z rysunku 4a

Fig. 4b. Heat of hydration curves of samples from Fig. 4a



Rys. 5a. Krzywe ciepła hydratacji C<sub>3</sub>S z dodatkiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i „syntetyczny alit”

Fig. 5a. Heat of hydration curves of C<sub>3</sub>S with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition and “synthetic” alite



Rys.5b. Szybkość hydratacji C<sub>3</sub>S z dodatkiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i „syntetycznego alitu”

Fig. 5b. Curves of hydration rate evolution of C<sub>3</sub>S with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition and “synthetic” alite

assumed that the samples microstructure will not change significantly in the case of samples with 2% or 3% of ZnO. The microstructure of sample after two days of hydration is shown on Fig. 7.

Most particles are covered by outer C-S-H phase, but there are also grains with smooth surfaces.

They are mostly tricalcium silicate grains, which have not reacted with water and portlandite.

At higher magnification, C-S-H phase with fibrous morphology and also aggregation of few crystals with pseudo-hexagonal symmetry can be observed. Conducted microanalysis [Table 8b] indicated that it is also C-S-H phase, but with high zinc content. Of course, the shown analysis has a low accuracy, because no calibration was carried out, but it can be easily assumed that there are two C-S-H phases: without zinc and with high zinc content, slightly higher than content added to C<sub>3</sub>S synthesis.

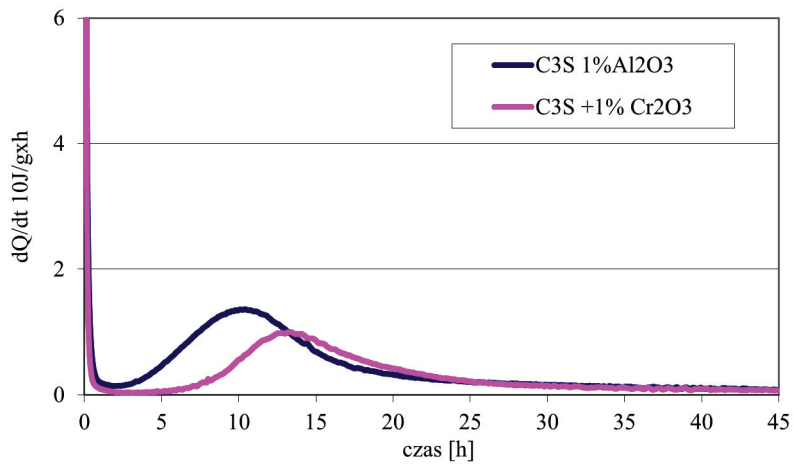
Tablica 8a / Table 8a

MIKROANALIZA WŁÓKNISTEJ FAZY C-S-H

X-RAY MICROANALYSIS OF FIBROUS C-S-H PHASE

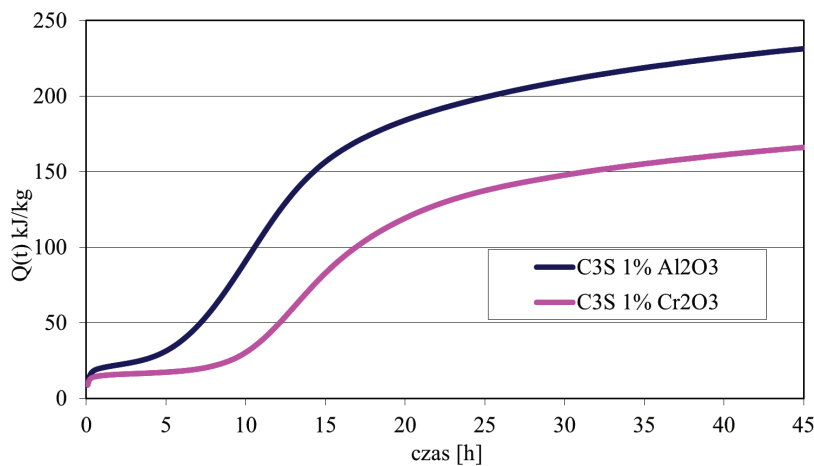
O K	32.59	52.50
MgK	0.53	0.57
AlK	0.76	0.72
SiK	13.42	12.32
CaK	52.70	33.89
ZnK	0.00	0.00
Total	100	100

Conducted studies indicated that alite grains with smooth surface, without formation of outer C-S-H phase, do not contain zinc [analysis in Table 8a]. However, hydrating grains contain zinc in solid solution. Two types of C-S-H are formed,



Rys. 6a. Porównanie szybkości hydratacji C<sub>3</sub>S z dodatkiem glinu i chromu

Fig. 6a. Comparison of hydration rate evolution of C<sub>3</sub>S with aluminium and chromium additions



Rys. 6b. Ciepło hydratacji C<sub>3</sub>S z glinem i chromem

Fig. 6b. Heat of hydration curves of C<sub>3</sub>S with aluminium and chromium

Tablica 8b / Table 8b

MIKROANALIZA FAZY C-S-H O NIETYPOWEJ MORFOLOGII  
X-RAY MICROANALYSIS OF C-S-H PHASE WITH UNTYPICAL MORPHOLOGY

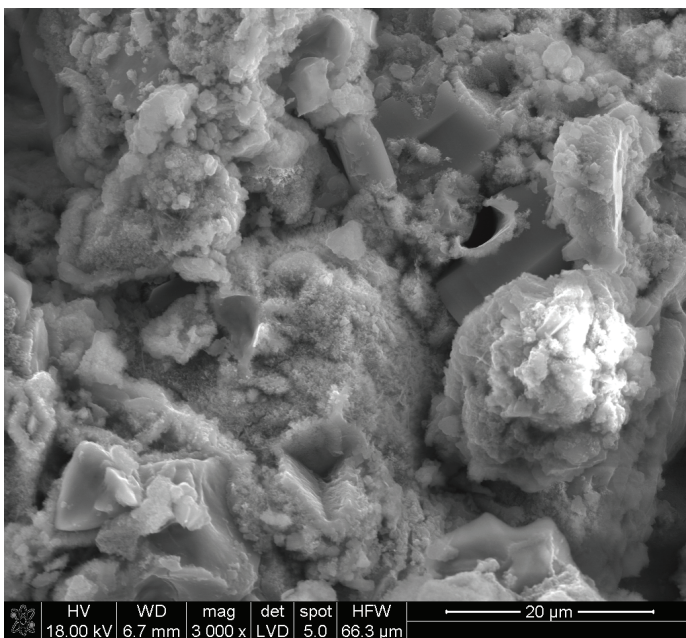
O K	32.74	52.80
MgK	0.86	0.91
AlK	1.09	1.05
SiK	14.57	13.38
CaK	47.52	30.59
ZnK	3.22	1.27
Total	100	100

not containing zinc and with zinc; the last has untypical morphology [Fig. 9].

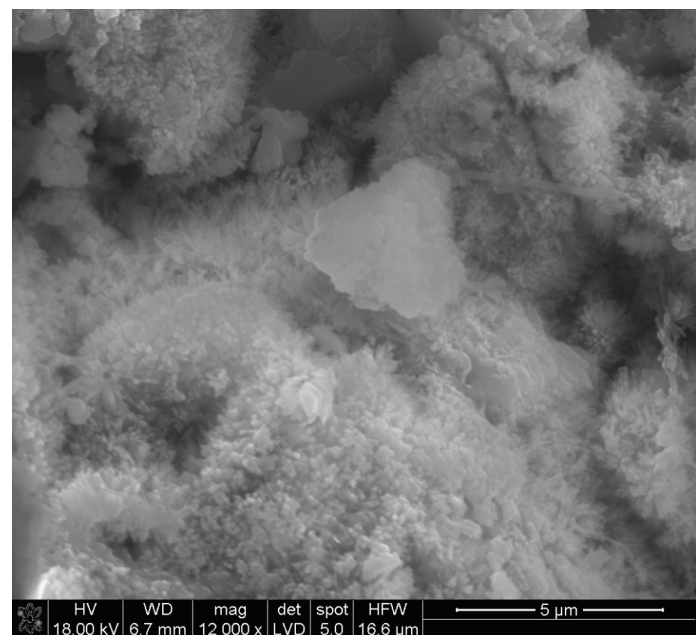
## 5. Conclusions

Based on conducted studies, the following conclusions can be drawn.

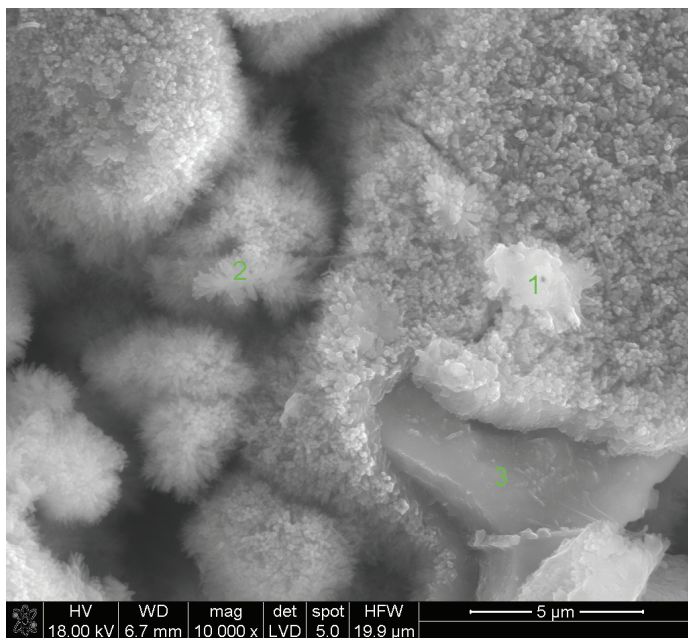
- Solid solutions in tricalcium silicate have significant influence on compressive strength of pastes.
- Samples of tricalcium silicate containing zinc in solid solution have the highest compressive strength.
- The lowest compressive strength has tricalcium silicate containing chromium.
- Right correlation occurs between heat of hydration and compressive strength.
- Zinc is not evenly distributed in the form of solid solution in tricalcium silicate crystals. There are tricalcium



Rys. 7. Mikrostruktura próbki C<sub>3</sub>S + 2% ZnO po dwóch dniach hydratacji  
Fig. 7. The microstructure of sample C<sub>3</sub>S + 2% ZnO after two days of hydration



Rys. 8. Włóknista faza C-S-H na ziarnach C<sub>3</sub>S  
Fig. 8. Fibrous C-S-H phase on C<sub>3</sub>S grains



Rys. 9. Przykłady fazy C-S-H o nietypowej morfologii [punkty 1 i 2] oraz ziarno  $C_3S$  o gładkiej powierzchni, bez zewnętrznej fazy C-S-H [punkt 3]

Fig. 9. Examples of C-S-H phase with untypical morphology [points 1 and 2] and  $C_3S$  grain with smooth surface, without outer C-S-H phase [point 3]

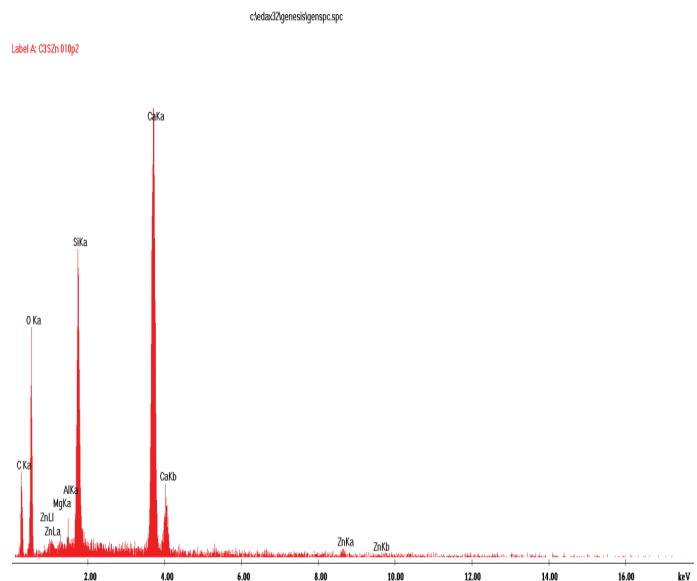
faza C-S-H, jednak o dużej zawartości cynku. Pokazana analiza ma oczywiście małą dokładność bowiem nie wykonano kalibracji, jednak można bez wątpliwości przyjąć, że są dwie fazy C-S-H: nie zawierająca cynku oraz o dużej zawartości cynku, nieznacznie większej od zawartości dodanej do syntezy  $C_3S$ .

Badania wykazały, że ziarna alitu o gładkiej powierzchni, bez powstającej zewnętrznej fazy C-S-H, nie zawierają cynku [analiza w tabelicy 8a]. Natomiast ulegające hydratacji zawierają cynk w roztworze stałym. Powstają także dwa rodzaje fazy C-S-H niezawierające cynku i z cynkiem; te ostatnie mają nietypową morfologię [rysunek 9].

## 5. Wnioski

Przeprowadzone doświadczenia pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków.

- Roztwory stałe w krzemianie trójwapiowym mają duży wpływ na wytrzymałość zaczynów.
- Największą wytrzymałość mają próbki krzemianu zawierające cynk w roztworze stałym.
- Najmniejszą wytrzymałość ma krzemian trójwapiowy zawierający chrom.
- Występuje dobra korelacja ciepła hydratacji z wytrzymałością.
- Cynk nie jest równomiernie rozmieszczony w formie roztworu stałego w kryształach krzemianu trójwapiowego. Są cząstki krzemianu, które w ogóle nie zawierają cynku. Prawdopodobnie powoduje to podobne zróżnicowanie w fazie C-S-H.



Rys. 10. Mikroanaliza rentgenowska w punkcie 1 na rysunku 9, pokazującym nietypową morfologię C-S-H, zawierającej sporo Zn [analiza w tabelicy 8b]

Rys. 10. X-ray microanalysis in point 1 on Fig. 9, showing untypical morphology of C-S-H phase, containing considerable amount of Zn [analysis in Table 8b]

silicate particles, which do not contain zinc at all. It probably causes similar differentiation in C-S-H phase.



## Literatura / References

1. J. W. Jeffry, *Acta Cryst.*, **5**, 26 (1952).
2. M. Regourd, A. Guinier, 6th ICCG Moskwa, t. I, s. 25, Moskwa 1974.
3. M. Regourd, „Structure and Performance of Cements” (red. P. Barnes), s. 109, Applied Science Publ., London 1983.
4. I. Maki, 8<sup>th</sup> ICCG Rio de Janeiro, t. I, s. 34, Rio de Janeiro 1986.
5. I. Maki, S. Chromy, *Cem. Concr. Res.*, **8**, 93, 1978.
6. A. Guinier, M. Regourd, 5<sup>th</sup> ICCG Tokyo, t. I, s. 1, Tokyo 1968.
7. E. Woermann, T. Hahn, W. Eysel, *Zement –Kalk – Gips*, **16**, 370 (1963).
8. M. Bigare, A. Guinier, C. Mazieres, M. Regourd, N. Yannaquis, W. Eysel, T. Hahn, E. Woermann, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 609 (1967).
9. W. Kurdowski, R. Wollast, *Silicates Ind.*, **35**, 153 (1970).
10. C. Yamaguchi, H. Uchikawa, *Zement-Kalk-Gips*, **14**, 497 (1961).
11. E. Trivino, F. Vasquez, *Cem. Concr. Res.*, **12**, 455 (1982).
12. N. H. Christensen, K. A. Simonsen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 361 (1970).
13. W. Kurdowski, M. Handke, G. Siemińska, 7<sup>th</sup> ICCG Paris, t. II, s. I-282, Paris 1980.
14. K. E. Fletcher, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **64**, 377 (1965).
15. T. Hahn, W. Eysel, E. Woermann, 5<sup>th</sup> ICCG Tokyo, t. I, s. 61, Tokyo 1968.
16. A. L. Boikova, 5<sup>th</sup> ICCG Tokyo, t. I, s. 234, Tokyo 1968.
17. N. A. Toropov, A. L. Boikova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **154**, 1114 (1963); **156**, 1428 (1964).
18. R. Kondo, K. Yoshida, 5<sup>th</sup> ICCG Tokyo, t. I, s. 262, Tokyo 1968.
19. W. Kurdowski, „Wpływ dodatku baru na własności klinkieru portlandzkiego”, *Ceramika*, nr 18, PAN, Kraków 1972.
20. F. M. Lea, „The Chemistry of Cement and Concrete”, Chemical Publ. Comp. Inc., New York 1972.