

JELENIĆ Ivanka, Zagreb

TUMAČENJE FAZNIH DIJAGRAMA SISTEMA VAŽNIH U PROIZVODNJI CEMENTA II TROKOMPONENTNI SISTEMI*

Interpretation of phase diagrams for systems important in cement manufacture. II. Ternary systems — L'interprétation des diagrammes de phases pour les systèmes importants dans la fabrication du ciment. II. Les systèmes ternaires — Interpretation der Phasendiagramme für die in der Zementherstellung wichtigen Systeme. II. Dreistoffsysteme.

1. UVOD

Ravnotežna stanja i procesi kristalizacije odnosno taljenja u dvokomponentnim sistemima koji su značajni za proizvodnju cementa i za sintezu čistih konstituenata klinkera, opisani su u ranije objavljenom članku A. Bezjaka (CEMENT 4/68). Ovdje su obrađeni fazni dijagrami i ravnotežna stanja trokomponentnih sistema općih slučajeva, kao i specijalni fazni dijagram sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Već je u prvom članku navedeno da za silikatne sisteme vrijedi slijedeći, reducirani oblik Gibbsovog zakona faza:

$$F + P = C + 1 \quad (1)$$

gdje je:

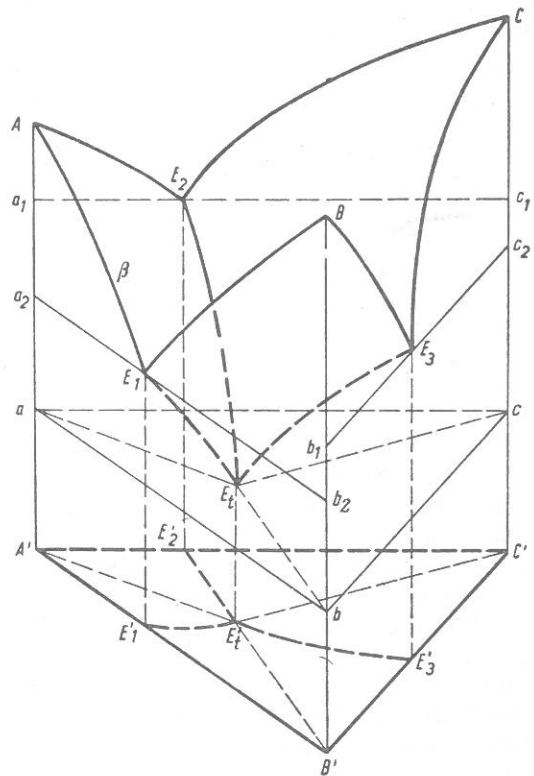
- F — broj stupnjeva slobode,
- P — broj faza,
- C — broj komponenata.

Za trokomponentni je sistem, tj. za $C = 3$ prema tom zakonu $F + P = 4$, što znači da su za divarijantno ravnotežno stanje ($F = 2$) u ravnoteži dvije faze (jedna čvrsta i jedna tekuća), za monovarijantno ($F = 1$) tri faze (dvije čvrste i jedna tekuća), a za invarijantno ravnotežno stanje ($F = 0$) četiri faze (tri čvrste i jedna tekuća).

2. GRAFIČKI PRIKAZ RAVNOTEŽE U TROKOMPONENTNIM SISTEMIMA

Ravnotežne promjene u trokomponentnim sistemima ne mogu se prikazati na isti način kao ravnotežne promjene u dvokomponentnim siste-

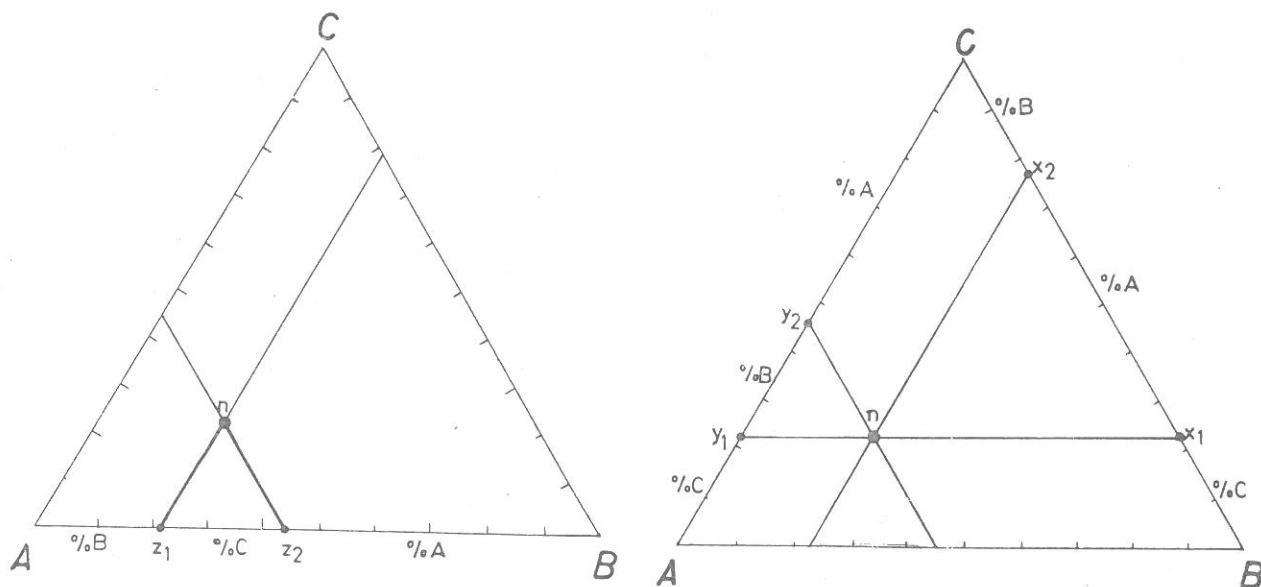
mima, na čijim je faznim dijagramima jedan stupanj slobode (sastav) prikazan jednom, a drugi stupanj slobode (temperatura) drugom osi pravokutnog koordinatnog sistema. Ravnoteža u trokomponentnim sistemima prikazuje se u istostraničnom trokutu čiji vrhovi predstavljaju čiste komponente sistema. Njihova se koncentracija označava na stranicama trokuta, a drugi stepen slobode, temperatura, nanosi se na os koja je okomita na taj trokut. Prema tome fazni se dijagram



Sl. 1 — Prostorni fazni dijagram trokomponentnog sistema

* Članak je sastavljen prema predavanjima prof. A. Bezjaka održanim na postdiplomskom studiju iz inženjerske kemije — grupa cement — Tehnološki fakultet, Zagreb.

trokomponentnog sistema može u cjelini prikazati samo u prostoru. Skicu jednog takvog prostornog dijagrama prikazuje sl. 1. U triangularnom dijagramu ABC, koji je posebno prikazan na sl. 2a i 2b, svaka tačka predstavlja jedan određen sastav sistema. Sastav koji pripada bilo kojoj tački, npr. sastav tačke n može se odrediti na razne načine. Najpristupačniji je onaj prema Dahlu po kome se kroz tačku n povuku paralelne linije s dvije stranice trokuta do treće (sl. 2a) čime je treća stranica (u prikazanom slučaju AB stranica) podijeljena u tri segmenta. Dužina $A-z_1$ predstavlja procentualni težinski udio komponente B, segment $B-z_2$ procentualni težinski udio komponente A, a dužina z_1-z_2 procentualni težinski udio komponente C. Ovakva projekcija sastava može se načiniti na bilo koju stranicu trokuta. Slika 2b prikazuje projekciju koncentracije iz tačke n na stranicu CB. U ovom slučaju dužina $B-x_1$ predstavlja koncentraciju komponente C, dužina $C-x_2$ koncentraciju komponente B, a x_1-x_2 koncentraciju komponente A. Ako se projekcija izvrši na stranicu AC koncentraciju komponente A prikazuje dužina $C-y_2$, koncentraciju komponente B dužina $A-y_1$, a koncentraciju komponente C dužina y_1-y_2 .

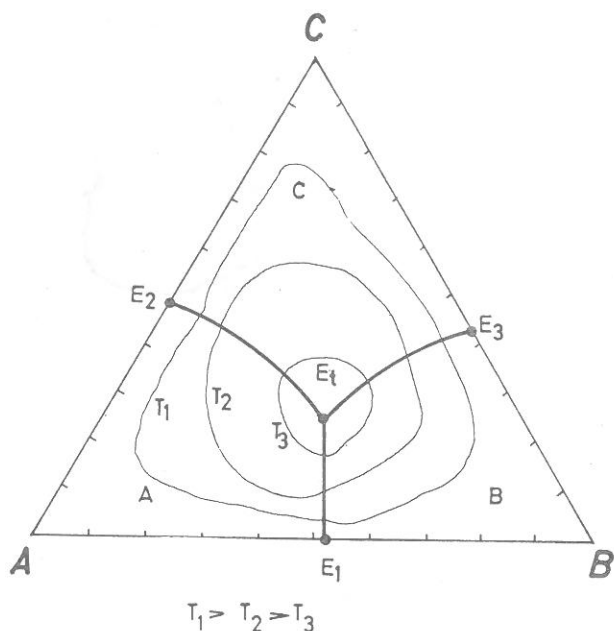


Sl. 2 — Određivanje sastava tačke n prema Dahlu:
a) projekcijom na AB stranicu
b) projekcijom na AC i CB stranicu

3. TROKOMPONENTNI SISTEM S JEDNIM EUTEKTIKUMOM

Slika 1 pokazuje shematski trokomponentni sistem s jednim eutektikumom. U tom sistemu divarijantna ravnotežna stanja prikazana su ploha. Linije u kojima se ove plohe sijeku predstavljaju monovarijantna ravnotežna stanja. Sjecišta linija monovarijantnih ravnotežnih stanja odgovaraju invarijantnim ravnotežnim stanjima. Tačke sjecišta na sl. 1 označene su s E , E_1 , E_2 i E_3 . Tačke E_1 , E_2 i E_3 odgovaraju eutektikumima dvokomponentnih sistema (A—B, A—C i B—C), dok tačka E odgovara eutektikumom za promatrani trokomponentni sistem. Ovaj trokomponentni sistem ima samo jedan eutektikum, jer čiste komponente sistema A, B i C ne stvaraju nov kemijski spoj. Prostorno prikazivanje trokomponentnih sistema nije prikladno za analizu faznih dijagrama, pa se oni prikazuju u već opisanom istostraničnom trokutu. Pri tom se invarijantna i monovarijantna

ravnotežna stanja projiciraju u ravninu trokuta, dok se divarijantna ravnotežna stanja definiraju pomoću niza izoterma. Takav triangularni dijagram trokomponentnog sistema pokazuje slika 3. Kao što se na slici vidi, dijagram je linijama monovarijantnih ravnotežnih stanja podijeljen na tri područja: (A), (B) i (C). Snižanjem temperature kristalizirat će iz taline kao primarna faza kristalizacije u području (A) faza A, u području (B) faza B, a u području (C) faza C. Da pokažemo kako treba analizirati proces kristalizacije taline u trokomponentnom sistemu pomoću faznog dijagrama tog sistema, razmotrit ćemo hlađenje taline čiji je sastav zadan tačkom n (sl. 4-a). Hlađenjem taline sastava n na temperaturu T_2 počinje kristalizacija primarne faze, u ovom slučaju komponente A. Ako je daljnje snižavanje temperature od T_2 do T_3 tako polagano da omogućava ravnotežnu kristalizaciju, komponenta A i dalje će se izlučivati iz taline u formi čvrste faze. Procentualni udio čvrste i tekuće faze u produktu hlađenja, tj.

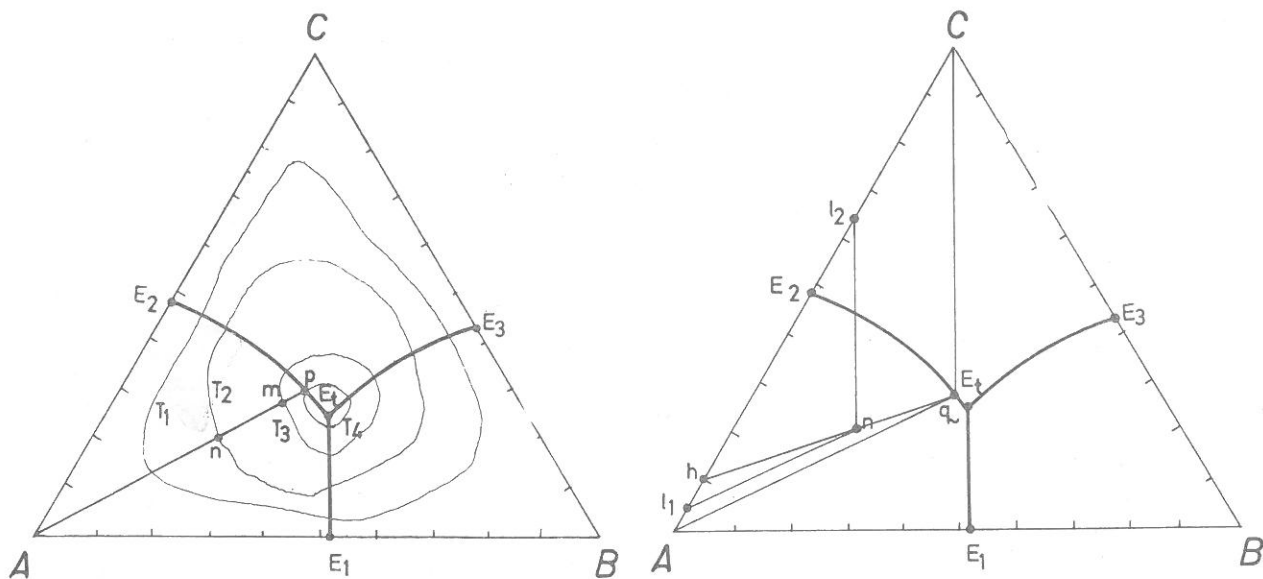


Sl. 3 — Triangularni fazni dijagram trokomponentnog sistema

na temperaturi T_3 dobije se produljenjem spojnice tačkaka A i n do izoterme T_3 . Sjecište ove produžene spojnice i izoterme T_3 označeno je na sl. 4a slovom m. Omjer dužina An/Am predstavlja udio preostale taline, a nm/Am udio iskristalizirane čvrste faze A u ukupnoj količini čvrste faze i taline. Sastav preostale taline na temperaturi T_3 definiran je položajem tačke m. Daljnjim će se hlađenjem iz tekuće faze i dalje izlučivati čista komponenta A, što se nastavlja sve dok talina ne postigne sastav tačke p. Tačka p leži (kao što se vidi na sl. 4a) na sjecištu produžene linije A—n i lini-

je monovarijantnog ravnotežnog stanja $E_2—E_4$. Toj tački odgovara izvjesna temperatura T_4 . Kad se postigne ta temperatura, započinje kristalizacija druge čiste komponente (u ovom slučaju C), tako da se uspostavlja ravnoteža između dvije čvrste faze i taline. Daljnjim hlađenjem paralelno kristaliziraju A i C. Pri toj kristalizaciji sastav preostale taline mijenja se duž linije $E_2—E_4$ u smjeru E_4 . Temperatura na kojoj počinje kristalizacija druge čvrste komponente (u našem primjeru komponente C) ovisi o početnom sastavu taline, jer su smjer spojnice A—n, a time i mjesto presjecanja te spojnice s linijom monovarijantne ravnotežne promjene, određeni upravo početnim sastavom taline. Ako se želi ustanoviti sastav promatranog, ravnotežno hlađenog sistema za bilo koju tačku unutar temperaturnog intervala definiranog tačkama p— E_4 , npr. za tačku q, potrebno je tačku q spojiti s vrhovima trokuta A i C. Iz početne tačke n (slika 4b) ucrtta se još jedan trokut sličan trokutu ACq. Ovim sličnim trokutom određen je sastav sistema: dužina A— l_1 odgovara procentualnom udjelu iskristalizirane čiste komponente C, dužina C— l_2 procentualnom udjelu iskristalizirane komponente A, a dužina $l_1—l_2$ procentualnom udjelu preostale taline koju sistem još sadržava na temperaturi tačke q.

Procentualni udio komponenata A i C u čvrstoj fazi iskristaliziranoj hlađenjem sistema sastava n od temperature tačke n na temperaturu tačke q, može se odrediti tako da spojnicu tačkaka q—n produžimo do stranice trokuta AC. Sjecište ove stranice trokuta i spojnice q—n označeno je na slici 4b slovom h. Odsječak h—C predstavlja udio iskristalizirane komponente A, a odsječak h—A udio iskristalizirane komponente C u čvrstoj fazi. Sastav sistema, koji se dobije ravnotežnim



Sl. 4 — Prikaz procesa hlađenja za jednostavni trokomponentni sistem:
a) određivanje udjela čvrste faze i taline u tački n b) određivanje sastava sistema za tačku q

hlađenjem taline sastava n na temperaturu tačke q, može se također izračunati iz podataka o sastavu taline u tačkama q i n, ako se uzme u obzir da u tački q komponenta B još nije počela kristalizirati. Naime, količina komponente B u promatranom sistemu iznosi:

$$u_n \cdot w(B, n)$$

gdje je:

u_n — količina taline u tački n prije početka kristalizacije,

$w(B, n)$ — udio komponente B u talini čiji je sastav zadan tačkom n.

Ova ista količina komponente B sadržana je i u talini koja je preostala nakon ravnotežne kristalizacije u tački q. Izražena pomoću količine preostale taline i udjela u talini ona iznosi:

$$u_q \cdot w(B, q)$$

gdje je:

u_q — količina taline u tački q,

$w(B, q)$ — udio komponente B u talini čiji je sastav zadan tačkom q.

Kako je ukupna količina komponente B u talini ostala nepromijenjena, znači da

$$u_n \cdot w(B, n) = u_q \cdot w(B, q) \quad (2)$$

odnosno

$$\frac{u_q}{u_n} \cdot 100 = \frac{w(B, n)}{w(B, q)} \cdot 100 = L \% \quad (3)$$

Pomoću jednadžbe (3) može se, dakle, odrediti % taline (L) nakon ravnotežne kristalizacije u tački q. Podatke o udjelu komponente B u talini za tačke n i q [$w(B, n)$ i $w(B, q)$] očitati ćemo iz pripadnog dijagrama. Na sličan način mogu se izračunati i udjeli iskristaliziranih komponenata A i C. Ukupna količina komponente A u sistemu, tj. u talini čiji je sastav zadan tačkom n, jednaka je zbroju dviju veličina: količine komponente A u talini, koja je preostala nakon ravnotežne kristalizacije u tački q i količine iskristalizirane komponente A u tački q, tj.

$$u_n \cdot w(A, n) = u_q \cdot w(A, q) + u_{A, q} \quad (4)$$

gdje je:

$w(A, n)$ — udio komponente A u talini sastava n,

$w(A, q)$ — udio komponente A u talini sastava q,

$u_{A, q}$ — iskristalizirana količina komponente A u tački q.

Postotak iskristalizirane komponente A u tački q, tj.

$$\frac{u_{A, q}}{u_n} \cdot 100$$

može se dobiti ako se jednadžba (4) podijeli s u_n :

$$\frac{u_{A, q}}{u_n} \cdot 100 = w(A, n) \cdot 100 - \frac{u_q}{u_n} \cdot w(A, q) \cdot 100 \quad (5)$$

gdje je:

$$\frac{u_q}{u_n} \cdot 100 \text{ ranije izračunat \% taline (L).}$$

Jednadžba (5) izražena u preglednijem obliku glasi:

$$A \% = 100 \cdot w(A, n) - L \cdot w(A, q) \quad (6)$$

Procentualni udio kristalizirane komponente C izračunava se prema analognoj formuli:

$$C \% = 100 \cdot w(C, n) - L \cdot w(C, q) \quad (7)$$

Opisan proces kristalizacije čistih komponenata A i C teče uz ravnotežno hlađenje do temperature koja odgovara tački E, tj. eutektikumu promatranog trokomponentnog sistema (sl. 4b). U tački E, započinje kristalizacija komponente B. Pri tome se komponente B, C i A izlučuju iz taline u omjeru koji odgovara njihovim udjelima u talini, što ovisi o sastavu tačke E (invarijantno ravnotežno stanje). U trenutku kad je postignuta temperatura tačke E, moguće je udio taline u sistemu odrediti na isti način kao i za tačku q. Proces prijelaza taline u čvrsto stanje može u tački E, teći na razne načine. U jednom od krajnjih slučajeva (vrlo brzo hlađenje) talina može biti tako naglo pothlađena da uopće ne dođe do odvojene kristalizacije komponenata A, B i C. U drugom krajnjem slučaju (vrlo sporo hlađenje) nastupa potpuna kristalizacija komponenata A, B i C. Ovaj drugi slučaj je ravnotežna kristalizacija za koju treba toplinu kristalizacije veoma sporo odvoditi. Ako se talina čiji sastav odgovara bilo kojoj tački sistema naglo pothladi, može se pomoću faznog dijagrama odrediti udio čvrste staklene faze u produktu hlađenja, jer je on jednak udjelu taline u promatranj tački.

Uz procese koji se zbivaju pri hlađenju taline određenog sastava, veoma je važno da za sintezu cementnog klinkera poznamo i procese koji se odvijaju pri zagrijavanju dobro homogenizirane smjese čistih čvrstih konstituenata A, B i C. Na temperaturi eutektikuma koji odgovara trokomponentnom sistemu ABC istovremeno će iz smjese sastava n prelaziti u talinu sve tri komponente i to u omjeru koji odgovara sastavu eutektikuma. Proces prijelaza u talinu traje tako dugo dok čitava komponenta B ne prijeđe u tekuću fazu.

Nakon toga sistem osim taline sadržava još i čvrste komponente A i C. Udio taline koja je nastala zagrijavanjem do temperature eutektikuma, može se izračunati pomoću iste formule (jednadžba 3) koja važi za izračunavanje tog udjela pri procesu kristalizacije taline odnosno hlađenja sistema sastava n, tj. iz poznate početne količine komponente B i sastava eutektikuma:

$$L = \frac{w(B, n)}{w(B, E_1)} \quad (8)$$

gdje je:

$w(B, n)$ — udio komponente B u smjesi sastava n,

$w(B, E_1)$ — udio komponente B u talini čiji je sastav zadan tačkom E_1 .

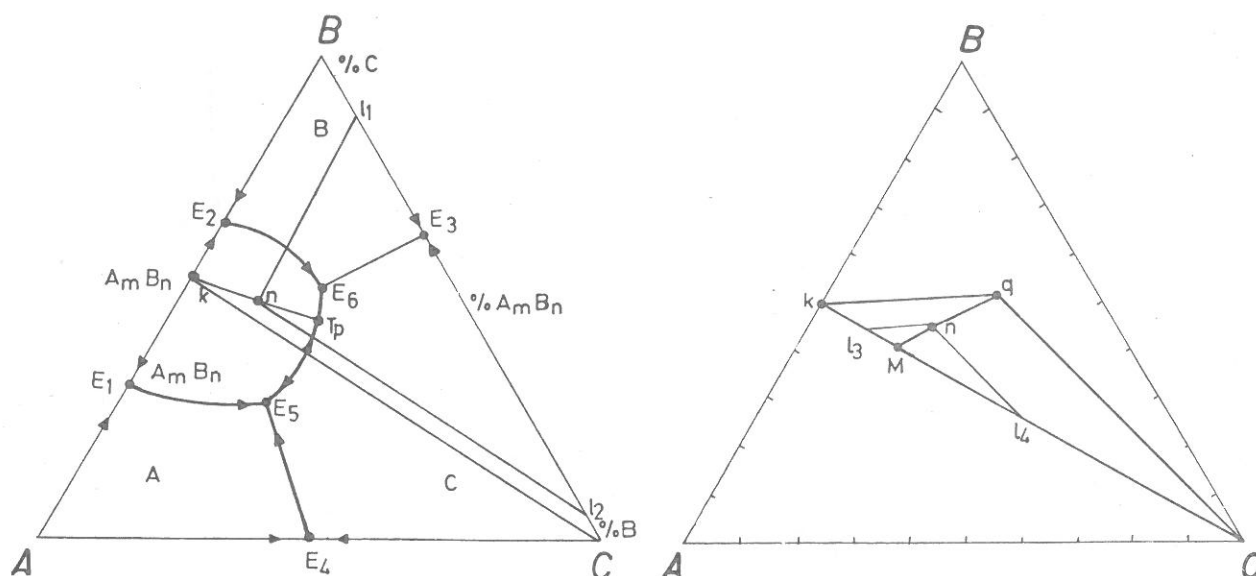
Nakon ravnotežnog taljenja može se udio taline u eutektikumu odrediti i grafički pomoću trokuta ACE_1 , odnosno njemu sličnog trokuta povučenog iz tačke n, kao što je opisano za proces kristalizacije od tačke n do tačke q. Daljnjim zagrijavanjem, tj. povišenjem temperature sistema iznad temperature koja odgovara tački E_1 , talina se obogaćuje komponentama A i C u omjeru određenom linijom monovarijantnog ravnotežnog stanja E_1-E_2 . Na temperaturi tačke p čvrsta faza ne sadržava komponentu C, jer je ona do te temperature potpuno prešla u talinu. Daljnjim povišenjem temperature proces teče duž linije p—n. Kad se dostigne temperatura tačke n sistem će sadržavati samo talinu. Razumljivo je da se opisani proces zagrijavanja može prekinuti na bilo kojoj temperaturi, a sistem zatim ili naglo ili ravnotežno ohladiti, o čemu onda ovisi njegov konačni sastav. Prema tome, pravilnim vođenjem

procesa zagrijavanja i hlađenja sirovinskih smjesa može se postići povoljniji fazni sastav produkta pečenja, odnosno produkt boljih karakteristika.

Opisani procesi hlađenja i zagrijavanja odnose se na takav sastav sistema za koji je primarna faza kristalizacije komponenta A. Analogna razmatranja vrijede za sastave čija je primarna faza kristalizacije čista komponenta B ili čista komponenta C.

4. TROKOMPONENTNI SISTEM S KEMIJSKIM SPOJEM A_mB_n KOJI SE KONGRUENTNO TALI

Fazni dijagram trokomponentnog sistema u kojem se stvara kemijski spoj A_mB_n , čija je karakteristika da se kongruentno tali, prikazan je na slici 5a. Osim područja u kojima su primarne faze kristalizacije čiste komponente A, B i C, na ovom dijagramu postoji i područje u kojem je primarna faza kristalizacije novo nastali spoj A_mB_n . Ovaj spoj se u dvokomponentnom sistemu A—B kongruentno tali, što se vidi iz prikazanog dijagrama trokomponentnog sistema, jer se tačka k, koja predstavlja sastav spoja A_mB_n , nalazi unutar područja za koje je primarna faza kristalizacije faza A_mB_n . Spojnica tačaka k i C dijeli trokut ABC na dva dijela. Konačni fazni sastav nakon što se talina ohladila predstavljen je udjelima spojeva A, B, C i A_mB_n , a ovisi o tome u kojem se dijelu nalazi početni sastav sistema. Kako prema Gibbovom zakonu faza u invarijantnoj tački mogu biti u ravnoteži s talinom maksimalno tri čvrste faze ($F + P = 4$), nakon ravnotežne kristalizacije sistem može sadržavati samo tri iskristalizirana spoja i to: ili A, C, A_mB_n , ili C, B, A_mB_n . Udio pojedinih iskristaliziranih spojeva nakon potpune ravnotežne kristalizacije određuje se tako da se iz tačke



Sl. 5 — Fazni dijagram trokomponentnog sistema s kemijskim spojem A_mB_n koji se kongruentno tali:
a) određivanje sastava nakon potpune ravnotežne kristalizacije
b) određivanje sastava sistema za tačku q

kojom je određen početni sastav, povuče trokut sličan jednom od dva ranije spomenuta trokuta (trokutu kC ili trokutu nCB), već prema tome u kojem se od trokuta nalazi tačka početnog sastava sistema. Tako je na sl. 5a povučen trokut n_1l_2 sličan trokutu BkC . Dužina $B-l_1$ odgovara udjelu komponente C , dužina $C-l_2$ udjelu komponente B , a dužina l_1-l_2 udjelu novo stvorenog spoja A_mB_n u konačnom produktu kristalizacije taline sastava n . Sastav sistema u pojedinim fazama kristalizacije može se također odrediti pomoću sličnih trokuta, kao što se to vidi na slici 5a. Za talinu čiji je sastav određen tačkom n primarna faza kristalizacije je spoj A_mB_n . U početku ohlađivanja kristalizacija teče tako da se sastav taline mijenja po liniji koja predstavlja produžetak spojnice $k-n$, sve dok se ne postigne temperatura divarijantnog stanja T_p (na liniji E_5-E_6 , sl. 5a). Udio kristaliziranog A_mB_n spoja za sva stanja između n i p može se odrediti na način opisan u prethodnom poglavlju. Nakon postignute temperature T_p počinje uz kristalizaciju spoja A_mB_n i kristalizacija čiste komponente C . Pri daljnjem hlađenju kristalizira A_mB_n spoj i čista komponenta C po liniji divarijantnog stanja u smjeru tačke E_6 , koja predstavlja eutektikum sistema A_mB_n , B , C . Sastav sistema nakon hlađenja u tački q , koja se nalazi na liniji divarijantnog ravnotežnog stanja E_5-E_6 određuje se na način prikazan slikom 5b. Unutar trokuta kqC iz tačke n povuče se trokut sličan trokutu kqC . Udio iskristalizirane komponente C jednak je omjeru $(k-l_3)/(k-C)$, udio iskristaliziranog spoja A_mB_n omjeru $(C-l_4)/(k-C)$ a udio taline omjeru $(l_3-l_4)/(k-C)$. Međusobni odnos iskristaliziranih komponenata A_mB_n i C u čvrstoj fazi određuje se tako da se spojnica $q-n$ produži do linije $k-C$. Time se dobije tačka M koja dijeli dužinu $k-C$ na dva dijela. $(M-k)/(k-C)$ predstavlja udio komponente C , a $(M-C)/(k-C)$ udio spoja A_mB_n u čvrstoj fazi. Kad se linijom E_5-E_6 dostigne tačka E_6 započinje kristalizacija komponente B . Sastav taline za tačku E_6 određen je položajem tačke E_6 u trokutu ABC . Fazni sastav i postotak taline neposredno prije postizavanja eutektikuma može se odrediti analogno kao i fazni sastav u tački q . Ako spojnica između tačke koja predstavlja sastav spoja A_mB_n (k) i tačke kojom je određen početni sastav sistema završava na liniji divarijantnog ravnotežnog stanja E_2-E_6 , kao sekundarna faza kristalizacije javit će se čista komponenta B , a u tački eutektikuma E_6 počinje kristalizacija čiste komponente C . Kad se početni sastav nalazi unutar trokuta kAC , kristalizacija završava u eutektikumu E_6 (eutektikum sistema A , C , A_mB_n). Prema tome i tok i završetak kristalizacije u opisanom trokomponentnom sistemu s kemijskim spojem koji se kongruentno tali, ovisi o početnom sastavu. Ovim početnim sastavom određeno je da li će primarna faza kristalizacije biti jedna od čistih komponenata sistema ili spoj A_mB_n , zatim koja će od faza biti sekundarna faza kristalizacije i da li će svršetak kristalizacije biti u eutektikumu E_5 ili u eutektikumu E_6 .

Procesi koji se odvijaju tokom zagrijavanja sirovinske smjese trokomponentnog sistema uz nastajanje novog kemijskog spoja, također ovisi o početnom sastavu tog sistema. Ako se početni sastav sistema nalazi unutar trokuta A_mB_nAC taljenje sistema počet će na temperaturi T_{E_5} , a ako se nalazi unutar trokuta A_mB_nBC na temperaturi T_{E_6} . Ukoliko taljenje započinje na temperaturi T_{E_5} , daljnje stvaranje taline može teći ili po liniji E_5-E_4 ili po E_5-E_1 , ili po E_5-E_6 , već prema tome koju od ovih linija siječe spojnica između tačke početnog sastava i tačke kojom je zadan sastav primarne faze kristalizacije. Ako taljenje teče duž linije E_5-E_1 komponenta C potpuno će prijeći u talinu na temperaturi eutektikuma T_{E_5} , a ako teče duž linije E_4-E_5 ostaju iznad temperature eutektikuma E_5 u ravnoteži s talinom samo čvrste faze A i C . U slučaju taljenja po liniji E_5-E_6 iz smjese čvrstih faza u eutektikumu E_5 potpuno iščezava čista komponenta A .

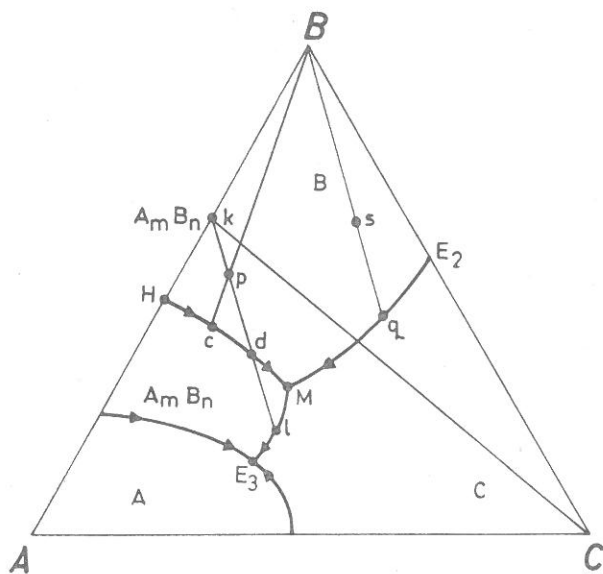
Kako su u eutektikumima E_5 i E_6 u ravnoteži s talinom tri čvrste faze, tj. čiste čvrste komponente A , C i spoj A_mB_n , odnosno čiste čvrste komponente B , C i spoj A_mB_n , mora prilikom zagrijavanja sirovinske smjese, ili na temperaturi nešto nižoj od temperature eutektikuma, odnosno na temperaturi samog eutektikuma, reakcijom u čvrstoj fazi doći do stvaranja kemijskog spoja A_mB_n . Na temperaturi eutektikuma počinju se istovremeno stvarati i prve količine taline, čime se pospešuje stvaranje spoja A_mB_n . Naglim hlađenjem opisanog sistema s temperature više od temperature eutektikuma i reguliranjem početnog sastava može se dobiti čvrst produkt potrebnog faznog sastava.

5. TROKOMPONENTNI SISTEM S JEDNIM SPOJEM KOJI SE INKONGRUENTNO TALI

Fazni dijagram trokomponentnog sistema s kemijskim spojem koji se inkongruentno tali prikazuje slika 6. Sastav takvog spoja zadan tačkom k , nije u području za koje je primarna faza kristalizacije A_mB_n . Spojnica $k-C$ koja dijeli trokut ABC na dva dijela isto tako ne prolazi kroz područje za koje je primarna faza kristalizacije spoj A_mB_n . Na faznom dijagramu ovog sistema postoje dva invarijantna ravnotežna stanja označena tačkom M i E_3 , no samo je tačka E_3 eutektikum. U tački M nalaze se u ravnoteži s talinom čvrste faze B , C i A_mB_n , a u eutektikumu E_3 čvrste faze A , C i A_mB_n i talina. Ako je početni sastav taline unutar trokuta kBC , kristalizacija će završiti u invarijantnoj tački M , dok će u eutektikumu E_3 završiti ukoliko se početni sastav nalazi unutar trokuta kAC . Sastav konačnog produkta kristalizacije također ovisi o početnom sastavu taline. Ako se početni sastav taline nalazi unutar trokuta A , A_mB_n , C kao i u području u kojem je primarna faza kristalizacije čista komponenta B , produkt kristalizacije neće sadržavati komponentu B , jer će ona tokom dalj-

nje kristalizacije reagirati s preostalom talinom stvarajući spoj A_mB_n .

Kristalizacija taline, čiji se sastav p nalazi u području za koje je primarna faza kristalizacije komponenta B i u trokutu ACA_mB_n , odvijat će se slijedećim tokom. Hlađenjem će započeti kristali-



Sl. 6 — Fazni dijagram trokomponentnog sistema s kemijskim spojem koji se inkongruentno tali

zacija komponente B, pri čemu će se sastav taline mijenjati duž pravca B—c. Kad se postigne temperatura tačke c, koja se nalazi na liniji divarijantnog ravnotežnog stanja, počinje kristalizacija druge faze, u ovom slučaju spoja A_mB_n . Daljnjim hlađenjem kristalizacija teče duž linije H—M pri čemu se u ravnoteži s talinom održavaju čvrste faze A_mB_n i B. Kad se postigne stanje definirano tačkom d, koja je sjecište pravca povučenog kroz tačke k i p i linije H—M, čvrsta faza više ne sadržava čistu komponentu B, jer je tokom hlađenja od temperature tačke c na temperaturu tačke d primarno iskristalizirana komponenta B reagirala s talinom stvarajući spoj A_mB_n . Kad bi se kristalizacija i dalje odvijala po liniji divarijantnog ravnotežnog stanja, morale bi u ravnoteži s talinom i dalje biti dvije čvrste faze, što međutim nije slučaj, jer sistem već u tački d sadržava samo jednu čvrstu (A_mB_n) i jednu tekuću fazu. Kristalizacija će dakle, nakon što je postignut sastav tačke d, teći unutar područja u kojem je primarna faza kristalizacije spoj A_mB_n i to po pravcu određenom tačkama k i p. Sastav taline mijenja se hlađenjem po tom pravcu, sve dok ne postigne tačku l koja leži na spojnici M— E_3 . U tački l počinje kristalizacija čiste komponente C. Daljnji tok kristalizacije pokorava se divarijantnom ravnotežnom stanju, koje je prikazano linijom M— E_3 . U eutektikumu E_3 započinje kristalizacija treće čvrste faze A, pa su na temperaturi eutektikuma u ravnoteži s talinom čvrste faze A, C i spoj A_mB_n . Fazni sastav konačnog produkta ravnotežne kristaliza-

cije određuje se analogno kao i za trokomponentni sistem s kemijskim spojem koji se kongruentno tali, tj. pomoću trokuta povučenog iz tačke p, sličnog trokutu ACA_mB_n . Ako se početni sastav taline nalazi unutar trokuta BCA_mB_n , primarna faza kristalizacije B neće potpuno izreagirati s talinom, pa će konačni produkt kristalizacije sadržavati čvrste faze B, C i A_mB_n . Na primjer, iz taline sastava s kristalizirat će primarno komponenta B, pri čemu će se sastav taline mijenjati po spojnici B—s do tačke q. U tački q započet će kristalizacija čiste komponente C. Daljnja kristalizacija teče duž linije E_2 —M u smjeru tačke M. Na temperaturi invarijantne tačke M počinje kristalizacija spoja A_mB_n , a u ravnoteži s talinom održavaju se tri čvrste faze. U invarijantnoj tački M završava kristalizacija, jer u promatranom sistemu najviše tri čvrste faze mogu biti u ravnoteži s talinom. Znači, iako je temperatura tačke E_3 niža od temperature tačke M, kristalizacija ne teče dalje u smjeru eutektikuma E_3 .

Tok procesa taljenja čvrstih faza za trokomponentni sistem s kemijskim spojem koji se inkongruentno tali, ovisi također o početnom udjelu čvrstih komponenata u smjesi, tj. temperatura na kojoj će započeti stvaranje taline određena je početnim sastavom čvrste faze. Ako se tačka koja definira taj sastav nalazi unutar trokuta ACA_mB_n , prijelaz u tekuću fazu započet će na temperaturi tačke E_3 , a ako se nalazi unutar trokuta BCA_mB_n , taljenje će započeti pri temperaturi tačke M. U prvom slučaju u ravnoteži s talinom bit će u početku taljenja čvrste komponente A, C i spoj A_mB_n , a u drugom slučaju čvrste komponente B, C i A_mB_n . Pri tom se pretpostavlja da je reakcijom u čvrstoj fazi nastalo nešto spoja A_mB_n . Prva stvorena količina taline pospješit će reakciju nastajanja spoja A_mB_n , tako da će njegova količina konačno odgovarati ravnotežnom odnosu. Podržavanjem temperature taljenja nestat će iz sistema jedna od čvrstih komponenata. Komponenta koja će prva nestati iz čvrste faze također je određena početnim sastavom. Daljnji tok taljenja čvrstih faza u trokomponentnom sistemu s kemijskim spojem koji se inkongruentno tali suprotan je toku kristalizacije u tom sistemu.

6. SISTEM $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$

Fazni dijagram $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ sistema prema Osbornu i Muanu prikazuje sl. 7. U tom su dijagramu naznačeni spojevi koji u spomenutom sistemu mogu nastati, uz prikaz područja primarnih faza kristalizacije. Na stranicama trokuta ucrtani su sastavi za one spojeve koji nastaju u pripadnim dvokomponentnim sistemima. Spajanjem tačaka koje označavaju sastave pojedinih dvokomponentnih spojeva dobiven je skup trokuta. Svaki od tih trokuta omeđuje područje onog kemijskog sastava iz kojeg će se nakon ravnotežne kristalizacije stvoriti produkt, čiji je mineralni sastav određen kemijskim spojevima označenim na vrhovima pripadnog trokuta. Za proučavanje rav-

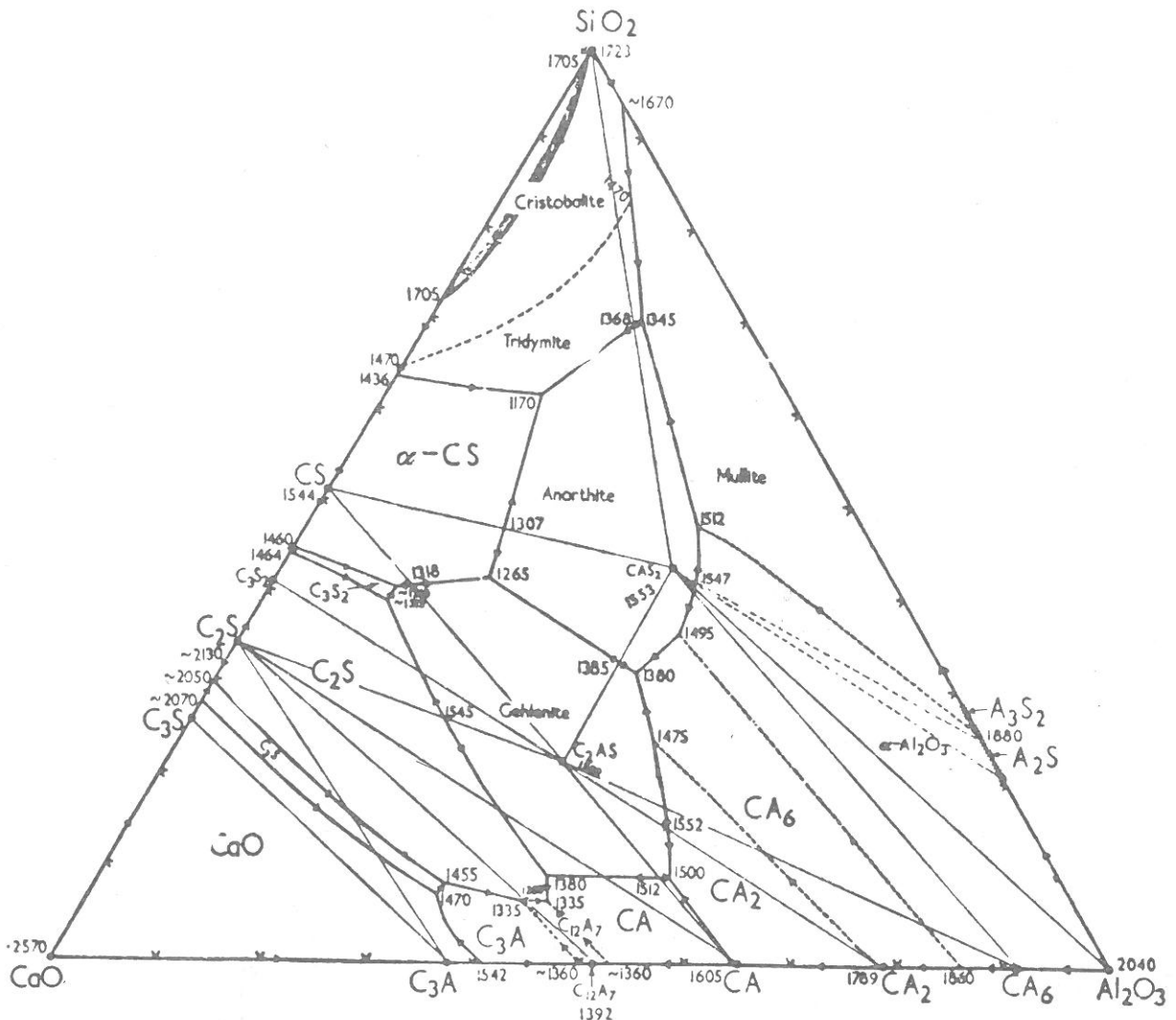
notežnih stanja tokom taljenja i kristalizacije cementnog klinkera važno je područje u okolišu onog vrha trokuta koji označava čistu komponentu CaO, a najvažniji je iz skupa trokuta onaj omeđen spojevima $C_2S - C_3S - C_3A$. Ukoliko se želi da mineralni sastav produkta pečenja klinkera odgovara smjesi navedenih spojeva, mora kemijski sastav sirovinske smjese biti zadan tačkom unutar ovog posljednjeg trokuta. Dva susjedna trokuta, tj. $CaO - C_3S - C_3A$ i $C_2S - C_3A - C_{12}A_7$ trokuti, definiraju područja manje poželjnih, no mogućih faznih sastava u procesu nastajanja bijelog klinkera. Ova su područja, kao i područje $C_2S - C_2S - C_3A$ detaljno prikazana na slici 8.

Slika 8 pokazuje da se za opisani dio trokomponentnog sistema $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ kao primarne faze kristalizacije javljaju CaO, C_3S , C_2S , C_3A i $C_{12}A_7$. Također se vidi da je C_3S takva primarna faza kristalizacije koja se inkongruentno tali, jer tačka koja pokazuje sastav C_3S na spojnici $CaO - SiO_2$ ne upada u dugačko usko područje za koje je primarna faza kristalizacije C_3S .

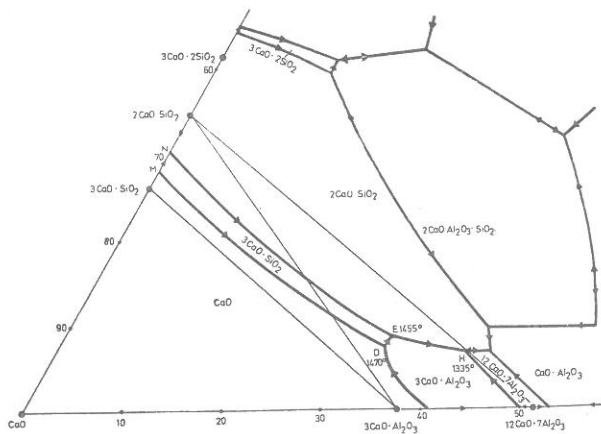
C_3A također je primarna faza kristalizacije, koja se inkongruentno tali. Najvažnije invarijantne tačke u ovom dijelu trokomponentnog $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ sistema označene su s D, E i H od kojih je jedino H pravi eutektikum. Ovim invarijantnim tačkama odgovaraju slijedeće temperature:

D	1470 °C
E	1455 °C
H	1335 °C

Prema Gibbsovom zakonu faza u tačkama D, E i H u ravnoteži su tri čvrste i jedna tekuća faza; u tački D to su CaO, C_3S , C_3A i talina, u tački E: C_3S , C_2S , C_3A i talina i u tački H: C_2S , C_3A , $C_{12}A_7$ i talina. Ravnotežna kristalizacija završit će u jednoj od ovih tačaka već prema tome u kojem se od područnih trokuta nalazi početni sastav taline. Proces koji se zbivaju prilikom kristalizacije taline različitog početnog sastava, kao i tokovi kristalizacije za takve različite početne sastave ilustrirani su na nekoliko slijedećih primjera.



Sl. 7 — Fazni dijagram $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ sistema



Sl. 8 — Dio faznog dijagrama $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ sistema

Primjer 1a (sl. 9a). Ako se tačka koja određuje početni sastav taline (p) nalazi u područnom trokutu $\text{CaO} - \text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{A}$, kristalizacija će teći duž pravca $\text{CaO}-p$ sve do linije $M-D$. Kad talina postigne sastav koji odgovara tački na sjecištu pravca $\text{CaO}-p$ i linije $M-D$, započet će kristalizacija C_3S . Daljnjom kristalizacijom C_3S i CaO sastav taline mijenja se po liniji $M-D$ sve do tačke D . U invarijantnoj tački D počinje kristalizacija C_3A . Konačni produkt ravnotežne kristalizacije sadržavat će čvrste faze C_3S , C_3A i CaO . Kvantitativni odnos tih faza u tački D dobije se ako iz tačke p povučemo trokut sličan trokutu $\text{CaO} - \text{C}_3\text{S} - \text{C}_3\text{A}$. Dužina $\text{CaO}-r$ odgovara procentualnom udjelu C_3A , dužina $r-q$ procentualnom udjelu C_3S , a dužina $q-\text{C}_3\text{A}$ procentualnom udjelu CaO . (Jedinična dužina u ovom je slučaju dužina $\text{CaO} - \text{C}_3\text{A}$).

Primjer 2a (sl. 9b). Kad se tačka početnog sastava p nalazi unutar trokuta $\text{C}_3\text{S} - \text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{A}$, mogući su razni tokovi kristalizacije. Za sastav označen na sl. 9b primarna faza kristalizacije je CaO koji se hlađenjem izlučuje po pravcu $\text{CaO}-p$ do linije $M-D$. U tački s dolazi do kristalizacije C_3S , koja dalje teče duž linije $M-D$ u smjeru tačke D . U ovom slučaju proces kristalizacije, međutim, ne završava kao u primjeru 1a, jer je u tački t (niže od s na liniji $M-D$) CaO potpuno nestao iz čvrste faze. Naime, tokom kristalizacije po liniji $M-D$ izreagirao je CaO s talinom stvarajući C_3S . Tačka t dobije se kao presjecište linije $M-D$ i pravca koji prolazi kroz tačke C_3S i p . Daljnjim ravnotežnim hlađenjem linije $M-D$ iz taline kristalizira samo C_3S po pravcu $\text{C}_3\text{S}-t$ unutar područja primarne faze kristalizacije C_3S . Kad talina dostigne sastav koji je zadan presjecištem linije $D-E$ i pravca $\text{C}_3\text{S}-p-t$ (tačka r) početak će uz C_3S kristalizirati iz taline i C_3A . Proces kristalizacije ovih dviju faza dalje teče u smjeru tačke E u kojoj su C_3S , C_3A i C_2S u ravnoteži s talinom.

Primjer 3a (sl. 9c). Pravac koji spaja tačku C_3S i tačku početnog sastava p unutar trokuta

$\text{C}_3\text{S} - \text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{A}$ ne mora uvijek presjecati liniju $D-E$, već može sjeći i liniju $N-E$. Takav slučaj prikazuje slika 9c. Kristalizacija u početku teče kao i u prethodnom primjeru, no kad sastav taline dostigne divarijantnu liniju $N-E$ (tačka r) započinje kristalizacija C_2S . Daljnjom kristalizacijom po liniji $N-E$ izlučuje se iz taline C_2S i C_3S , sve dok se ne postigne stanje zadano tačkom E . U invarijantnoj tački E započinje kristalizacija C_3A .

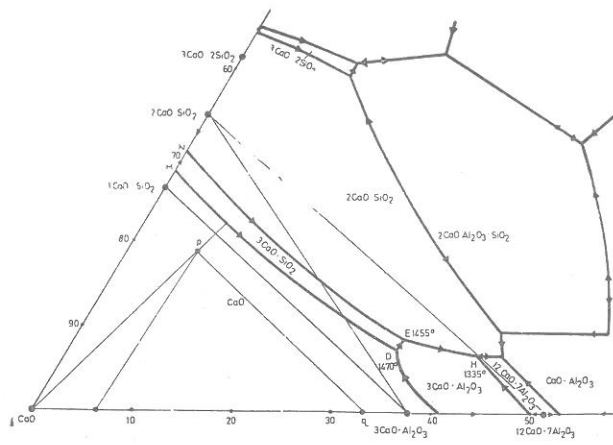
Primjer 4a (sl. 9d). Ako je početni sastav taline unutar C_3S , C_2S i C_3A trokuta takav, da tačka p leži na spojnici $\text{C}_3\text{S}-D$, tok kristalizacije razlikovat će se od onog opisanog za primjer 3a. U tom slučaju, nakon što se iskristalizirala primarna faza kristalizacije CaO i na liniji $M-D$ započela kristalizacija C_3S , nastavlja se proces po spomenutoj liniji do tačke D . Tok kristalizacije od tačke s do tačke D kompliciraniji je nego u ranije opisanim primjerima.

Tokom reakcije između čvrste faze i taline u prvoj fazi hlađenja po liniji $\text{C}_3\text{S}-D$ primarni CaO potpuno reagira s talinom, tako da je za određeni temperaturni interval samo C_3S u ravnoteži s talinom. Kako se temperatura snizuje na vrijednosti koje odgovaraju okolišu tačke D , iskristalizirani C_3S reagira s talinom i ponovo se stvaraju male količine slobodnog CaO . Taj proces teče do temperature u tački D u kojoj ponovno izlučeni CaO počinje reagirati s talinom pri čemu dolazi do kristalizacije C_3A . Kristalizacija C_3A i C_3S u tački D teče sve dok se sav čvrsti CaO ne utroši u reakciji s talinom na nastajanje spomenutih konstituenata. Kako se početni sastav taline nalazio unutar trokuta $\text{C}_3\text{S} - \text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{A}$, sistem će nakon potpunog iščezavanja CaO iz čvrste faze sadržavati i izvjesnu količinu taline koja dalje kristalizira duž $D-E$ u smjeru E . U tački E iz preostale taline započinje kristalizacija C_2S .

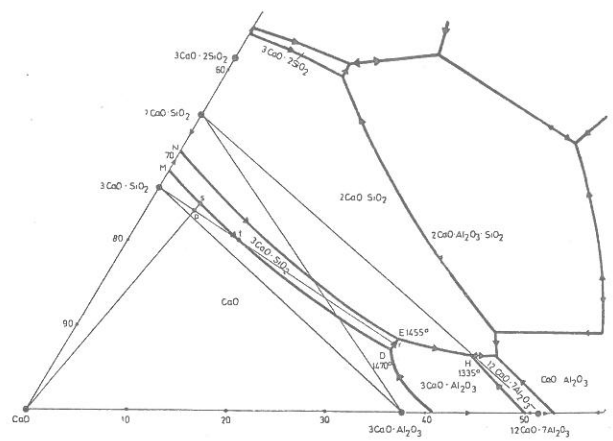
Primjer 5a (sl. 9e). Ako se početni sastav p nalazi iznad linije $N-E$, primarno će se iz taline kristalizirati C_3S . Tok kristalizacije ove faze teče po pravcu $\text{C}_3\text{S}-p$ u smjeru linije $N-E$. Kad sastav taline dostigne tačku q na liniji $N-E$ započinje kristalizacija C_2S i nastavlja se u smjeru tačke E u kojoj počinje kristalizirati i C_3A .

Primjer 6a (Sl. 9f). Kad se početni sastav taline p nalazi unutar područja za koje je C_3S primarna faza kristalizacije, proces kristalizacije će teći po pravcu $\text{C}_3\text{S}-p$ do linije $N-E$ (tačka q). U divarijantnom ravnotežnom stanju na liniji $N-E$ početak će kristalizacija C_2S koja će se uz C_3S izlučivati po $N-E$, dok se ne postigne stanje tačke E . U tački E prelazi u čvrsto stanje i treća faza, u ovom slučaju C_3A .

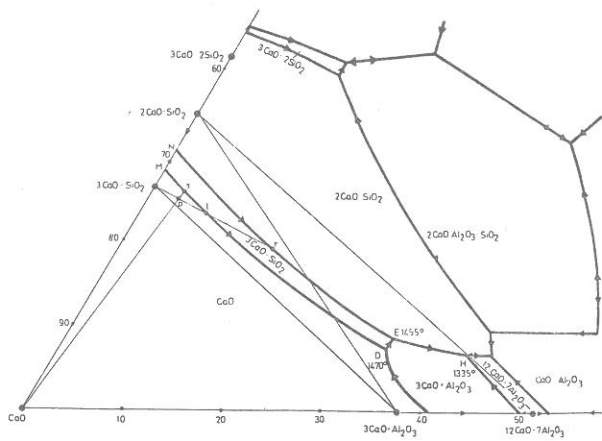
Svi opisani procesi kristalizacije taline mogu teći i u suprotnom smjeru, ukoliko se čvrste faze $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ sistema zagrijavanjem prevode u talinu. Kako se procesi stvaranja klinkera odvijaju uglavnom do temperature od 1500°C (na slici 10 označena je pripadna izoterma) razmotrit



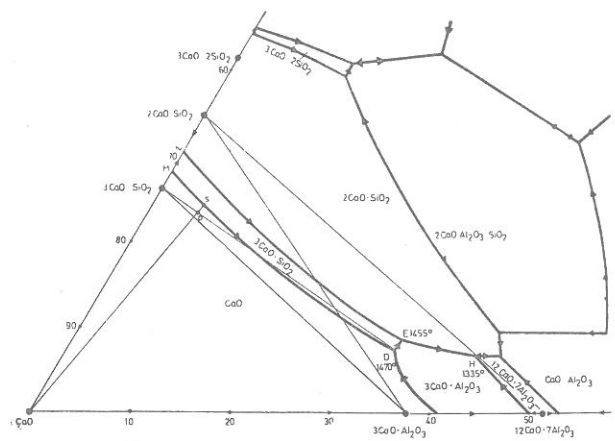
(a)



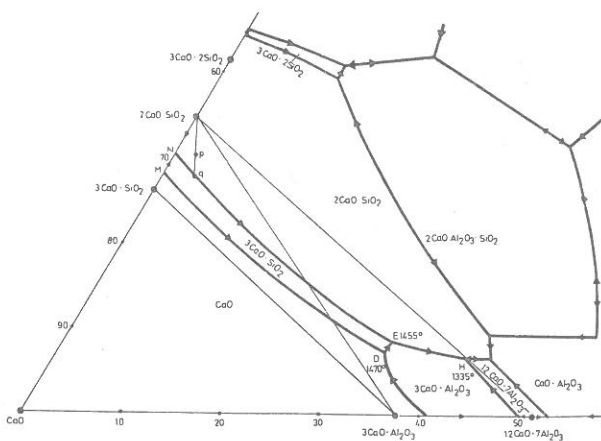
(b)



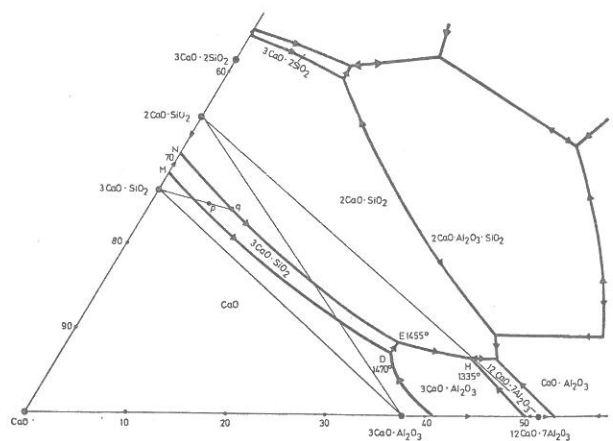
(c)



(d)



(e)



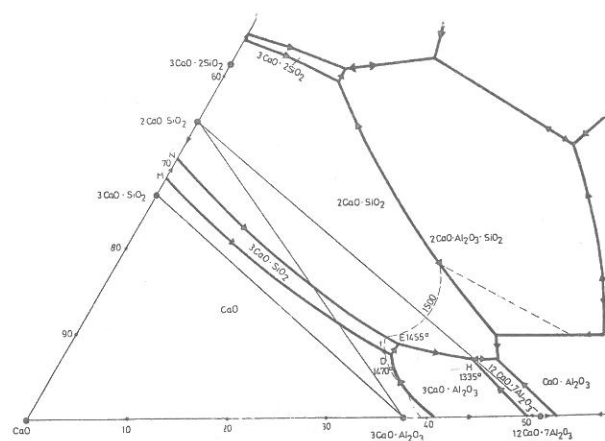
(f)

Sl. 9 (a do f) — Ilustracija procesa taljenja i kristalizacije za smjese različitog sastava

ćemo detaljno procese do kojih dolazi zagrijavanjem sirovinske smjese na tu temperaturu. Na slicama se vidi da izoterma od 1500 °C omeđuje oko liš tačaka D i E, pa se prema tome i procesi važni za stvaranje cementnog klinkera odvijaju u blizini tih tačaka. Pri tumačenju ovih procesa pomoću karakterističnog područja faznog dijagrama za trokomponentni CaO — SiO₂ — Al₂O₃ sistem, pretpostavlja se da je sirovinski materijal dobro usitnjen i dobro homogeniziran i da temperatura do tačke taljenja ne raste suviše brzo, tako da je moguća djelomična reakcija u čvrstoj fazi između čistih komponenta sistema. Također se pretpostavlja da reakcijom u čvrstoj fazi, tj. prije tačke taljenja, nije postignut potencijalni mineralni sastav, jer bi se u tom slučaju reakcija završila prije stvaranja prvih tragova taline. Već je ranije spomenuto da male početne količine taline pospješuju reakciju u čvrstoj fazi, pa se procesi sinterovanja moraju voditi na temperaturama koje su nešto više od temperatura invarijantnih tačaka.

Kako u procesu proizvodnje klinkera nakon zagrijavanja na maksimalnu temperaturu slijedi proces hlađenja, razmotrit ćemo detaljnije i hlađenje materijala nakon opisanog taljenja. Svako hlađenje pri proizvodnji klinkera s temperature koja je nešto viša od temperature određene invarijantne tačke, može se s obzirom na procese koji se pri tome zbivaju općenito podijeliti na hlađenje u sinter-zoni i na hlađenje iza sinter-zone odnosno u hladnjaku. Na slici 11 shematski su prikazani pripadni tokovi hlađenja. Za konačni fazni sastav produkta u proizvodnji cementnog klinkera važan je tok hlađenja između 1500 i cca 1330 °C, odnosno hlađenje do temperature pri kojoj talina nestaje iz sistema. Hlađenje koje slijedi iza 1250 °C, tj. hlađenje na izlazu iz peći i u hladnjaku važno je samo s obzirom na polimorfne pretvorbe prethodno nastalih konstituenata. Prilikom hlađenja do temperature od 1330 °C može doći do raznih procesa. Ako se toplinska energija promatranog sistema koji sadržava dvije čvrste i jednu tekuću fazu odvodi tako da je omogućena ravnotežna kristalizacija, proces će teći do tačke D, odnosno E i to suprotno procesu taljenja. Nakon potpune kristalizacije stvarni fazni sastav odgovarat će pretpostavljenom faznom sastavu početne smjese sastava p. Ako je, međutim, hlađenje suviše naglo, talina neće ravnotežno kristalizirati, pa prema tome neće ni reagirati sa čvrstom fazom. Ovo prebrzo, neravnotežno hlađenje može se odvijati na dva načina: tako brzo da talina uopće ne kristalizira, pa konačni produkt uz već ranije iskristalizirane čvrste faze sadržava i staklenu fazu, ili tako da talina prilikom hlađenja ne reagira sa čvrstom fazom, već kristalizira neovisno. Proces neovisne kristalizacije taline treba odvojeno proučiti.

Fazni sastav produkta neovisne kristalizacije taline određen je sastavom taline na temperaturi na kojoj ona počinje neovisno kristalizirati. Drugim riječima, produkt neovisne kristalizacije taline sadržavat će spojeve označene na vrhovima trokuta, unutar kojeg se nalazi talina spomenutog

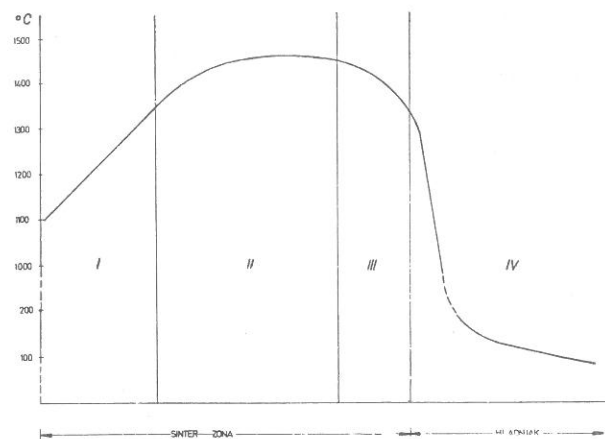


Sl. 10 — Ograničenje posebnog područja CaO — SiO₂ — Al₂O₃ sistema izotermom od 1500 °C

sastava. U ovom slučaju talina se promatra kao izdvojen sistem. Taj izdvojen sistem za područje cementnog klinkera u faznom dijagramu zadan je trokutom C₂S — C₃A — C₁₂A₇ (sl. 10 izoterma od 1500 °C), pa će produkt neovisne kristalizacije sadržavati te spojeve, ako temperatura zagrijavanja, odnosno taljenja ne prijeđe 1600 °C. Neovisna kristalizacija teče od nekog stanja u kojem je započela do tačke H koja je eutektikum trokomponentnog CaO — Al₂O₃ — SiO₂ sistema i u kojoj su C₂S, C₃A i C₁₂A₇ u ravnoteži s talinom. Odnos ovih minerala i apsolutni iznos neovisno iskristalizirane taline ovisit će o početnom sastavu sirovinske smjese (jer o tome ovisi i količina taline na određenoj temperaturi), kao i o sastavu taline u času kad je ona počela neovisno kristalizirati.

Opisana tri ekstremna toka hlađenja, tj. ravnotežno hlađenje, veoma naglo hlađenje uz stvaranje čvrste staklene faze i naglo hlađenje uz neovisnu kristalizaciju taline, obično se javljaju kombinirano, tj. talina može djelomično reagirati sa čvrstom fazom, djelomično prijeći u čvrstu staklenu fazu, a djelomično neovisno kristalizirati.

Slijedeći primjeri ilustriraju procese koji se zbivaju pri zagrijavanju sirovinske smjese do temperature od 1500 °C uz različite načine hlađenja, za iste početne sastave za koje je ranije opisan proces ravnotežne kristalizacije.



Sl. 11 — Shematski prikaz tokova hlađenja klinkera

Primjer 1b (sl. 9a). U primjeru 1a početni sastav taline definiran je tačkom p unutar trokuta $\text{CaO} - \text{C}_3\text{A} - \text{C}_2\text{S}$, a kristalizacija završava u invarijantnoj tački D. To znači da će prilikom zagrijavanja sirovinske smjese sastava p prve količine taline nastati na 1450°C , tj. na temperaturi invarijantne tačke D. Talina će se na toj temperaturi stvarati tako dugo, dok iz čvrste faze ne iščezne sav potencijalni udio C_3A . Daljnjim zagrijavanjem s temperature 1470°C na temperaturu 1500°C u talinu postepeno prelazi C_2S po liniji M—D, pa će se sistem na 1500°C sastojati od CaO , preostalog C_2S i taline, čiji je sastav zadan tačkom f (sl. 10). Ravnotežnom kristalizacijom ovog sistema, koja završava u tački D, dobije se produkt koji sadrži čvrsti CaO , C_2S i C_3A , kao što je opisano u primjeru 1a. U slučaju naglog hlađenja produkt će sadržavati čvrsti CaO , C_2S i staklenu fazu, a u slučaju neovisne kristalizacije taline čvrsti CaO , C_2S , C_3A i C_{12}A_7 .

Primjer 2b (sl. 9b). Kako se u ovom primjeru početni sastav p nalazi unutar trokuta $\text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{A} - \text{C}_2\text{S}$ prve količine taline javit će se na temperaturi 1455°C , tj. u tački E. Maksimalnu količinu taline na toj temperaturi sistem će imati onda kad iz čvrste faze iščezne sav potencijalni udio C_2S . Daljnjim povišenjem temperature sastav taline se mijenja od E prema D pri čemu C_3A pomalo nestaje iz čvrste faze. U tački r potpuno će nestati C_3A iz čvrste faze, a daljnje taljenje teče duž pravca r— C_2S do izoterme od 1500°C . Na 1500°C za ovaj slučaj početnog sastava u ravnoteži su samo C_2S i talina. Ravnotežna kristalizacija koja počinje na 1500°C , a svršava na 1455°C , dat će produkt koji sadržava C_2S , C_2S i C_3A , tj. potencijalni fazni sastav odgovarat će stvarnom faznom sastavu. Naglim hlađenjem, međutim, dobijemo smjesu C_2S i staklene faze, dok će u slučaju hlađenja uz neovisnu kristalizaciju taline u produktu biti prisutni C_2S , C_2S , C_3A i C_{12}A_7 .

Primjer 3b (sl. 9c). U ovom slučaju nakon povišenja temperature iznad T_E proces taljenja teče po liniji divarijantnog ravnotežnog stanja E—N. Za tu liniju u ravnoteži su s talinom čvrste faze C_2S i C_2S . Prema tome u tački E primarno je u talinu prešla sva potencijalno moguća količina C_3A . Ravnotežnim hlađenjem s temperature 1500°C dobit će se i u ovom slučaju smjesa čvrstih faza C_2S , C_2S i C_3A , dok će naglim hlađenjem nastati smjesa C_2S , C_2S i staklo. Produkt koji sadržava neovisno iskristaliziranu talinu u intervalu od 1500°C na 1335°C (tačka H) sastojat će se od C_2S , C_2S , C_3A i C_{12}A_7 .

Primjer 4b (sl. 9d). Prve količine taline nastaju u tački E. Na temperaturi tačke E talina se stvara sve dok sav potencijalni sadržaj C_2S ne prijeđe u tekuću fazu. Daljnjim grijanjem do 1470°C proces taljenja teče duž linije D—E, pri čemu iz čvrste faze prelazi u talinu C_3A . U tački D na 1470°C u ravnoteži s talinom mogu biti CaO , C_2S i C_3A , što znači da će se u čvrstoj fazi stvarati slo-

bodni CaO . Daljnjim zagrijavanjem do 1500°C proces taljenja odvija se uglavnom duž linije D—M, što znači da iz čvrste faze postepeno nestaje C_3A , a ostaju C_2S i CaO . Pri tome udio čvrstog slobodnog CaO u sistemu u početku raste. Ako je proces hlađenja tekao ravnotežno, produkt kristalizacije sadržavat će C_2S , C_2S i C_3A . U protivnom slučaju čisti iskristalizirani produkt sadržavat će slobodni CaO , iako to prema potencijalnom sastavu nije predviđeno. U slučaju veoma naglog hlađenja taline čvrsti produkt će sadržavati C_2S , CaO i staklo, a u slučaju neovisne kristalizacije taline C_2S , CaO , C_2S , C_3A i C_{12}A_7 . Vidi se da je pravac $\text{C}_2\text{S} - \text{D}$ granični pravac. Ako se početni sastav sirovinske smjese nalazi iznad tog pravca, zagrijavanjem do 1500°C neće se stvoriti slobodni CaO , jer se u toku procesa zagrijavanja ne postiže tačka D. Ako je početni sastav taline definiran tačkom ispod graničnog pravca, pri naglom hlađenju ili neovisnoj kristalizaciji taline u sistemu će se stvoriti slobodni CaO , iako je potencijalni sastav početne smjese bio određen trokutom $\text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{A} - \text{C}_2\text{S}$. Kako u većini slučajeva pri proizvodnji klinkera djelomično dolazi do naglog hlađenja i neovisne kristalizacije taline, postoji uvijek mogućnost da klinker čiji je sastav definiran tačkom ispod graničnog pravca sadrži slobodni CaO , čak i onda kad su homogenizacija i mljevenje sirovinskih komponenata besprijeekorni. Granični pravac može se izraziti jednadžbom:

$$\text{CaO} = 2,80 \text{SiO}_2 + 1,18 \text{Al}_2\text{O}_3 \quad (9)$$

Kemijski sastav sistema kojem pripada tačka na graničnom pravcu zadovoljava navedenu jednadžbu, dok će za sastave koji su zadani tačkama ispod graničnog pravca biti

$$100 \cdot \text{CaO} / (2,80 \text{SiO}_2 + 1,18 \text{Al}_2\text{O}_3) > 100 \quad (9a)$$

a za sastave koji su zadani tačkama iznad pravca vrijedi izraz

$$100 \cdot \text{CaO} / (2,80 \text{SiO}_2 + 1,18 \text{Al}_2\text{O}_3) < 100 \quad (9b)$$

što je i razumljivo, jer su smjese to bogatije na CaO , što je tačka koja definira njihov sastav bliža CaO vrhu trokuta u faznom dijagramu trokomponentnog $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ sistema. Jednadžbe (9a) i (9b) predstavljaju izraze za modul koji je u kemiji i tehnologiji cementa poznat pod nazivom »stepen zasićenja«, a odnosi se na trokomponentni $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ sistem.

Primjeri 5b i 6b (sl. 9e, 9f). Tok taljenja do 1500°C i naknadne kristalizacije za sisteme čija je ravnotežna kristalizacija iz taline opisana u primjerima 5a i 6a, analogni su toku taljenja i naknadnoj kristalizaciji smjese analizirane u primjeru 3b, jer se na temperaturi ispod 1500°C u sva tri slučaja odvijaju isti procesi.

Potencijalni fazni sastav kao i stvarni fazni sastav nakon različitih tokova kristalizacije za sve opisane slučajeve prikazan je u tabeli 1.

Tabela 1.

PODACI O POTENCIJALNOM I STVARNOM FAZNOM SASTAVU
ZA RAZLIČITI POČETNI SASTAV

Primjer	Potencijalni fazni sastav ili sastav nakon ravnotežne kristalizacije	Fazni sastav nakon naglog hlađenja	
		uz pothlađivanje taline	uz neovisnu kristalizaciju taline
1	CaO, C ₃ S, C ₃ A	CaO, C ₃ S, staklo	CaO, C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C ₁₂ A ₇
2	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A	C ₃ S, staklo	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C ₁₂ A ₇
3	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A	C ₃ S, C ₂ S, staklo	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C ₁₂ A ₇
4	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A	CaO, C ₃ S, staklo	CaO, C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C ₁₂ A ₇
5	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A	C ₃ S, C ₂ S, staklo	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C ₁₂ A ₇
6	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A	C ₃ S, C ₂ S, staklo	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C ₁₂ A ₇

Poznavajući kemijski sastav taline u tačkama E, D i H moguće je uz izvjesne pretpostavke izračunati konačni fazni sastav klinkera za svaki od 6 opisanih slučajeva. Kemijski sastav taline za tačke E, D i H naveden je u tabeli 2.

Tabela 2.

Kemijski sastav taline u invarijantnim ravnotežnim stanjima D, E i H

	D	E	H
CaO	59,7	58,3	52,0
SiO ₂	7,5	8,7	6,8
Al ₂ O ₃	32,8	33,0	41,2

Kemijski sastavi tačaka E, D i H mogu se izraziti i pomoću potencijalnog faznog sastava koji se za sve tri spomenute tačke nalazi u području C₂S — C₃A — C₁₂A₇. Također je moguće kemijske sastave navedene u tabeli 2 izraziti pomoću potencijalnog mineralnog sastava koji pripada susjednim područjima, tj. pomoću sastava koji uključuje konstituente C₂S, C₃S i C₃A ili konstituente CaO, C₃S i C₃A. Takvi potencijalni fazni sastavi tačaka E, D i H nisu realni, pa se računanjem iz podataka o kemijskom sastavu taline dobije negativan predznak za najmanje jedan konstituent, što znači da se iz kemijskog sastava taline ne može dobiti potencijalni sastav koji pripada susjednim područjima. Međutim, pri računanju udjela pojedinih konstituenata čvrstog dijela sistema na temperaturama tačke D i E, tj. na temperaturama koje su nešto ispod 1500 °C, negativni predznak za jedan od konstituenata potencijalnog faznog sastava ima određeno značenje. Naime, da se odredi sastav čvrste faze na određenoj temperaturi mora se od potencijalnog faznog sastava koji se dobije iz kompletne kemijske analize sirovinke smjese odbiti fazni sastav taline. Pri tom odbijanju negativni predznak za pojedini konstituent taline pokazuje da se u čvrstoj fazi povećao udio konstituenta kojem taj negativni predznak pripada. Potencijalni fazni sastavi tačaka E i D navedeni su u tabeli 3.

Tabela 3.

Potencijalni fazni sastav invarijantnih ravnotežnih stanja D i E

	D			E		
	1	2	3	1	2	3
CaO		— 15,5			— 20,5	
C ₃ S	— 35,0	28,5		— 51,0	33,0	
C ₂ S	48,0		21,5	63,5		25,0
C ₃ A	87,0	87,0	56,5	87,5	87,5	43,0
C ₁₂ A ₇			22,0			32,0

Kolona 1 daje podatke za mineralni sastav u sistemu C₃S, C₂S i C₃A, kolona 2 za sastav u sistemu CaO — C₂S — C₃A, a kolona 3 za sastav u sistemu C₂S, C₃A, C₁₂A₇. Na temelju podataka o potencijalnom faznom sastavu tačaka D, E i H, uz poznate podatke o potencijalnom sastavu promatranog klinkera može se odrediti stanje klinkera u tačkama D i E pod pretpostavkom da se odvija ravnotežna kristalizacija. Iz tih podataka moguće je odrediti prema kojem će se od šest opisanih slučajeva odvijati proces taljenja i kristalizacije. Osnovno je pravilo pri tom određivanju da u talinu prvenstveno prelazi onaj konstituent koji zahtijeva najmanji udio taline. Stvaranjem veće količine taline od ovog najmanjeg udjela moralo bi u tekuću fazu prijeći više konstituenata, nego što dopušta sastav taline u tački D ili E. Na slijedećem primjeru pokazano je kako se vrši proračun za određivanje toka kristalizacije i za sadržaj faza u pojedinim stadijima kristalizacije. Promatrat ćemo klinker s kemijskim sastavom:

CaO	69,0 %
SiO ₂	24,5 %
Al ₂ O ₃	6,5 %

slijedećeg potencijalnog faznog sastava:

C ₃ S	50,8 %
C ₂ S	32,0 %
C ₃ A	17,2 %

Potencijalni fazni sastav tačke E izražen udjelima C₃S, C₂S i C₃A iznosi:

C ₃ S	— 51,0 %
C ₂ S	63,5 %
C ₃ A	87,5 %

Prvo treba izračunati sastav sistema u tački E i razmotriti proces koji se odvija kad sistem pre-

lazi iz stanja E u stanje nešto više temperature. Već je ranije naglašeno da proces taljenja može teći tako da iz čvrste faze primarno nastaje bilo C_3A bilo C_2S . U prvom slučaju proces teče po liniji E—D, a u drugom po liniji E—N. Da se ustanovi koji od dva navedena konstituenta na temperaturi tačke E potpuno prelazi u talinu potrebno je izračunati količinu taline pod pretpostavkom da je u talinu prešao sav C_2S , ili da je u talinu prešao sav C_3A . U prvom slučaju količina nastale taline bit će $32,0/63,3 = 0,49$, a u drugom slučaju $18,2/87,5 = 0,196$. Vidi se da je manje taline potrebno da se potpuno eliminiira C_3A iz čvrste faze, što znači da proces taljenja nakon povišenja temperature od T_E ne može teći duž linije E—D, već se mora nastaviti duž divarijantnog stanja E—N, jer su na toj liniji u ravnoteži s talinom čvrste faze C_2S i C_3S . Sastav čvrste faze na temperaturi nešto višoj od T_E dobijemo ako od potencijalnog faznog sastava klinkera odbijemo potencijalni sastav tačke E preračunat na udio taline. Prema tome sastav čvrste faze na temperaturi nešto višoj od T_E za promatrani primjer određuje se slijedećim jednadžbama:

$$\begin{aligned} C_2S &= 50,8 - (-51,0 \cdot 0,196) = 50,8 + 10 = 60,8\% \\ C_3A &= 17,2 - (87,5 \cdot 0,196) = 17,2 - 17,2 = 0,0\% \\ L &= 19,6\% \\ &= 100,0\% \end{aligned}$$

Ako klinker ravnotežno hladimo, stvarni fazni sastav ohlađenog produkta, kao što je već rečeno, odgovarat će potencijalnom faznom sastavu. Ako se klinker naglo hladi, količina taline odgovarat će količini staklene faze, dok će mineralni sastav preostalog dijela odgovarati vrijednostima koje su dobivene za udio čvrstih faza u tački E. U slučaju neovisne kristalizacije taline u proračun za određivanje faznog sastava moraju se uključiti podaci o potencijalnom faznom sastavu tačke E, izraženom pomoću C_2S , C_3A i $C_{12}A_7$, tj. pomoću potencijalnog faznog sastava čvrste faze koju daje talina prilikom neovisne kristalizacije. Ako je poznat udio taline u tački E, može se izračunati koliki je dio neovisno iskristaliziranih konstituenata C_2S , C_3A i $C_{12}A_7$ u ukupnom faznom sastavu klinkera. Ukupni fazni sastav za promatrani primjer bit će nakon neovisne kristalizacije taline:

$$\begin{aligned} C_2S &= 60,8 + 0,0 \cdot 0,196 = 60,8\% \\ C_3S &= 19,6 + 25,0 \cdot 0,196 = 24,6\% \\ C_3A &= 0,0 + 43,0 \cdot 0,196 = 8,4\% \\ C_{12}A_7 &= 0,0 + 32,2 \cdot 0,196 = 6,2\% \\ &= 100,0\% \end{aligned}$$

Vidimo da se stvarni fazni sastav bitno mijenja u slučaju neovisne kristalizacije taline i naglog hlađenja klinkera. Razlike za C_2S i C_3S mogu iznositi čak do 10% u odnosu na ravnotežno hlađene produkte. U slučaju neravnotežnog hlađenja klinkera mogu se pojaviti i oni konstituenti koji se kod ravnotežne kristalizacije uglavnom ne stvaraju. Kako je u toku tehnološkog procesa dosta

teško kontrolirati tok hlađenja, mnogo puta dolazi do većih razlika između stvarnog i potencijalnog sastava čvrstog produkta. U slučaju promatranog trokomponentnog sistema treba u pravilu očekivati povišeni C_2S i sniženi C_3S i C_3A u odnosu na pripadni potencijalni udio.

Ako homogenizacija komponenata nije potpuna, javljaju se s obzirom na određivanje faznog sastava dodatne teškoće, jer u sistemu nastaju područja koja diktiraju različite smjerove procesa pri stvaranju taline kao i različite tokove prilikom hlađenja klinkera. Prema tome, razlike između stvarnog i potencijalnog mineralnog sastava ukazuju da postoje izvjesne anomalije u tehnološkom procesu, što onda rezultira promjenama svojstava cementa prilikom reakcije hidratacije.

Analogno navedenom primjeru može se i za sve druge sastave sirovinske smjese izračunati tok procesa pri zagrijavanju i hlađenju za vrijeme sintezovanja. Opisani procesi bitno se mijenjaju ako je u sistemu prisutna četvrta komponenta, npr. Fe_2O_3 i još neki spojevi kao npr. MgO , alkalije ili mineralizatori. Za tumačenje procesa kristalizacije u takvim sistemima treba najprije detaljno proučiti pripadni fazni dijagram u okolišu invarijantnih tačaka.

Ravnotežna stanja u nekim od tih sistema bit će prikazana u slijedećem članku.

SUMMARY

The author explains phase diagrams for ternary systems and shows on examples how the data of these diagrams are used to determine the composition of the system at various temperatures. There is a detailed description of the phase diagram for the $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ system, especially for the section giving information on the phase equilibrium in the course of white clinker formation. Processes occurring in fusion and crystallization are explained on a number of examples.

RÉSUMÉ

L'article présente les diagrammes de phases pour les systèmes ternaires. On explique par des exemples comment utiliser les données de ces diagrammes pour la détermination de la composition du système aux températures différentes. Le diagramme pour le système $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ est exposé en détail, spécialement la partie avec les données sur l'équilibre de phases dans la formation du clinker blanc. Les processus survenants au cours de la fusion et de la cristallisation dans les mélanges aux taux différents des constituants purs sont illustrés par un nombre d'exemples.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Aufsatz befasst sich mit Phasendiagramme für Dreistoffsysteme und zeigt an Beispielen wie man die Daten dieser Diagramme für die Ausrechnung der Zusammensetzung des Systems an verschiedenen Temperaturen anwenden kann. Das Phasendiagramm für das $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ System, insbesondere der Teil mit Angaben über das Phasenequilibrium bei der Bildung von weissen Klinker, ist ausführlich beschrieben. Die Prozesse, die im Laufe des Schmelzens und der Krystallisation der Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an reinen Bestandteilen vorkommen, werden an einigen Beispielen erläutert.