

François Sorrentino

Mineral Research Processing

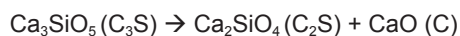
Nowa metoda syntezy krzemianu trójwapniowego i alitu

Upscaling the synthesis of tricalcium silicate and alite

1. Wprowadzenie

Alit jest głównym aktywnym składnikiem w klinkierze cementu portlandzkiego. Jest to roztwór stały składników ubocznych MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, ZrO₂, Cr₂O₃, Mn₂O₃ w C₃S.

Alit i inne fazy (belit roztwór stały krzemianu dwuwapniowego, glinian trójwapniowy, gliniano-feryt wapniowy) są wytwarzane w piecu obrotowym wysokich temperaturach (1450°C). Faza ta jest metastabilna w temperaturach niższych od 1100°C i ulega rozkładowi na krzemian dwuwapniowy i tlenek wapniowy zgodnie z reakcją:



Szybkie chłodzenie zapobiega rozkładowi:

Duże znaczenie tego związku w chemii cementu pociągnęło za sobą szereg rozmaitych badań:

- 1) rozpoznanie i scharakteryzowanie „czystego” C₃S i jego polimorfów,
- 2) synteza „czystej” fazy (C₃S) i roztworów stałych o kontrolowanym składzie w celu zbadania wpływu składników ubocznych na reaktywność C₃S,
- 3) pomiar jego parametrów termodynamicznych (to jest ciepła powstawania) w celu obliczenia teoretycznego bilansu cieplnego pieców przemysłowych i ich sprawności,
- 4) ocena interakcji właściwości (hydraulicznych, mechanicznych, trwałości) C₃S lub alitu i innych faz cementu portlandzkiego

1. Introduction

Alite is the major active compounds in Portland cement clinker. It is a solid solution of C₃S with minor oxides MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, ZrO₂, Cr₂O₃, Mn₂O₃.

Alite, with other compounds (belite, a solid solution of dicalcium silicate, tricalcium aluminate, calcium aluminoferrite) is produced in a rotary kiln at high temperature (1450°C). This phase is metastable at temperature lower than 1100°C and decomposes into dicalcium silicate and lime according to the reaction:



A fast cooling prevents the decomposition.

The importance of this compound in cement chemistry has led several types of researches:

- 1) identification and characterization of the pure product C₃S and its polymorphs,
- 2) synthesis of the pure phase (C₃S) and controlled solid solution to study the influence of minor element on the reactivity of C₃S,
- 3) measurement of its thermodynamics characteristics (i.e. heat of formation) in order to calculate the theoretical thermal balance of industrial kiln and thus its efficiency,
- 4) evaluation of the interaction of the properties (hydraulic, mechanical, durability) of the C₃S or alite and the other phases of

(belitu, glinianu trójwapiowego, gliniano-ferrytu wapnia i siarczanów wapnia lub sodu i potasu).

Konieczność podjęcia badań „czystego” lub dobrze zdefiniowanego produktu została dostrzeżona bardzo wcześnie w przemyśle cementowym. Niestety synteza C_3S lub alitu jest trudna i kosztowna. W związku z tym syntezę ograniczono tylko do badań krystalograficznych, jako wzorca do kalibracji aparatury lub do pomiaru parametrów termodynamicznych (ciepło powstawania, pojemność cieplna).

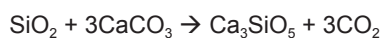
Ustalono, że C_3S ma siedem odmian polimorficznych (1) i oznaczano ich symetrię (2), a mianowicie R (romboedryczną), T_1 , T_2 , T_3 (trójskośną, M_1 , M_2 , M_3 (jednoskośną). W klinkierach przemysłowych alit krystalizuje jako M_1 i M_3 . Badanie reaktywności tych faz polimorficznych mogłoby mieć duży wpływ na jakość cementu, jednak podjęcie takich badań było ograniczone ze względu na dostępność materiału (3). Wytwarzanie dużych ilości C_3S lub alitu otwiera możliwość szerszych badań obejmujących reaktywność i trwałość produktu. Kilka kryształów (nawet pojedynczy kryształ) wystarczy do badania struktury krystalicznej C_3S lub alitu, jednak kilka kilogramów jest potrzebne w celu wytworzenia normowej zaprawy i otrzymania znaczących wyników dotyczących fizycznych właściwości cementu i jego trwałości. Nowe opracowania w biochemii i zastosowania w dentystyce wymagają także dużych ilości czystego krzemianu trójwapiowego (4, 5).

Szereg syntez C_3S zostało opisanych w literaturze, w roku 1928 Hansen (6) syntezował „czysty” krzemian trójwapiowy wygrzewając pięciokrotnie $CaCO_3$ i krzemionkę w $1500^\circ C$. W 1964 Regourd (7) sporządziła C_3S mieszając w proporcji stechiometrycznej C_2S i CaO i wygrzewając w $1650^\circ C$. Syntezę powtarzano szereg razy aż do zakończenia reakcji. W 1977 Odler i inni (8) syntetyzowali „czysty” C_3S w mieszaninach silica-żelu i świeżo strąconego szczawianu wapniowego, wygrzewając tę mieszaninę kolejno w 1420° w ciągu 2, 5 i 10 godzin. Ostatnio Stefan i inni (9) w 2004 roku zastosowali metodę zol-żel jako prekursor poddany następnie syntezie wysoko temperaturowej ($1450^\circ C$, 12 godzin). Pojedyncze kryształy C_3S otrzymano mieszając i wygrzewając C_2S , CaO i chlorek wapniowy w celu przyspieszenia wzrostu kryształów (10).

2. Metody doświadczalne

Metody syntezy można podzielić na cztery główne grupy stanowiące modyfikację procesu Pechinięgo:

1) spiekanie w stanie stałym (11-14): miesza się węgiel wapniowy i krzemionkę i wygrzewa w wysokiej temperaturze ($1450^\circ C$ do $1650^\circ C$) realizując reakcję:



Jeżeli reakcja nie przebiegnie do końca (co stwierdza się oznaczając nie związany tlenek wapniowy) produkt mieli się i wygrzewa powtórnie w wysokiej temperaturze. Operację tę powtarza się aż do osiągnięcia pożądanej zawartości wolnego wapna.

Portland cement (belite, tricalcium aluminate, calcium aluminoferrite and calcium or alkalis sulphates).

The necessity to undertake researches from a pure or well defined product came up very early in the cement industry. Unfortunately the synthesis of C_3S or alite is tedious and costly. Consequently, the synthesis has been restricted to the use for crystallography, as standard to calibrate equipments, or to measure thermodynamic characteristics (heat of formation, heat capacity).

Seven polymorphs of C_3S have been identified (1) and classified (2) as R (rhombohedral), T_1 , T_2 , T_3 (triclinic), M_1 , M_2 , M_3 (monoclinic). In industrial clinker, alite crystallizes into M_1 and M_3 . The study of the reactivity of these polymorphs could have an important impact on the quality of cement but the tentatives for such investigations have been limited by the availability of the material (3)

The production of large quantity of C_3S or alite opens the possibility of more researches on the reactivity, durability of the product.

Few crystal (even single crystal) are enough to study the crystal structure of C_3S or alite, but several kilos are necessary to produce a standard mortar of alite and to obtain significant results on the physical properties of the cement and its durability.

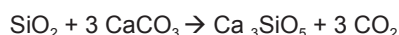
New development in biochemistry and dental applications require also large quantity of pure tricalcium silicates (4, 5).

Many synthesis of C_3S are described in the literature. In 1928, Hansen (6) synthesizes pure tricalcium silicate by firing 5 times $CaCO_3$ and silica at $1500^\circ C$. In 1964, Regourd (7) prepares C_3S by mixing stoichiometric proportion of C_2S and lime and heating at $1650^\circ C$. The synthesis is repeated many times until the reaction is achieved. In 1977, Odler et al (8) synthesize pure C_3S from raw mixes of silica gel and freshly precipitated calcium oxalate by heating at 1420° , 2/5/10 hours. More recently (2004), Stefan et al (9) use a sol gel process as precursor before the high temperature synthesis ($1450^\circ C$, 12 hours). Single crystal of C_3S was prepared by mixing, C_2S , CaO and calcium chloride in order to growth the crystals of C_3S (10).

2. Experimental procedures

The methods of synthesis can be divided in four main groups and a modification of the Pechini process:

1) Solid state sintering (11-14): calcium carbonate and silica are mixed and heated at high temperature ($1450^\circ C$ to $1650^\circ C$), following the global reaction:



If the total reaction is not achieved (indicated by the measurement of the uncombined lime), the product is ground and re heated at high temperature. The operation is repeated until the desired percentage of free lime is reached.

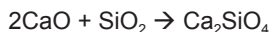
The reaction can be divided into 3 main steps:

Reakcję tę można podzielić na 3 główne etapy

a) Dekarbonatyzacja CaCO_3 według równania:



b) Powstawanie C_2S jako produktu pośredniego:



c) Powstawanie C_3S :

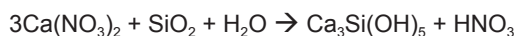


Tej ostatniej reakcji poświęcono wiele badań, co doprowadziło do ustalenia, że jest ona kontrolowana przez dyfuzję i można ją opisać równaniem Ginstlinga-Brounsztejna (15).

Gdy w układzie występuje faza ciekła (to jest w przemysłowym procesie klinkieryzacji) reakcja zachodzi łatwiej i przebiega do końca w temperaturze około 1450°C w krótkim czasie (1/2 h). W przypadku braku fazy ciekłej lub gdy występuje tylko mała jej ilość niezbędna temperatura dla zajścia reakcji jest wyższa (1600°C). W tym przypadku można stosować mineralizatory (na przykład CaF_2) aby obniżyć roboczą temperaturę.

2) Jednoczesne strącanie soli wapniowej (azotanów lub szczywanów) i koloidalnej krzemionki.

Roztwór soli wapniowej (na przykład azotanu) miesza się z krzemionką:



Kwas azotowy odparowuje się w niskiej temperaturze (300°C) i otrzymuje się bezpostaciową masę. W końcu próbkę wygrzewa się w 1450°C .

3) Metoda zol-żel (16, 17)

Metoda opiera się na reakcji polimeryzacji, to znaczy hydrolizie i polikondensacji tlenków metali. Dla większości z nich równoczesna reakcja hydrolizy i polikondensacji prowadzi do powstawania cząstek, które ulegają aglomeracji. Te alkoksylany nie mogą służyć do dalszej polimeryzacji i tworzenia ciągłej więźby polimerowej.

Alkoksylany krzemu takie jak $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (zwane także TEOS) wykazują szczególne właściwości ponieważ ulegają one hydrolizie wolniej i nie całkowicie tworząc rozpuszczalne elementy: w wyniku reakcji polikondensacji te elementy pozwalają na powstawanie rozwiniętej więźby polimerowej. W przypadku jednoskładnikowego materiału tlenkowego alkoksylan ulega początkowo częściowej hydrolizie:

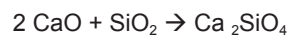


Częściowo zhydrolizowane elementy tworzą wiązania M-OM' w wyniku reakcji polimeryzacji lub kondensacji. Gdy grupa OH reaguje z grupą OR wówczas powstaje inny rodzaj alkoholu ROH w wyniku utworzenia wiązania M-O-M'. W przypadku gdy więcej niż jednoskładnikowe elementy uczestniczą w procesie możliwe są dwa rodzaje reakcji. Takie, w których wszystkie składniki kationowe są dostarczane jako alkoksylany (Tetra etoksylan TEOS

a) Decarbonation of CaCO_3 according to :



b) Formation of C_2S as intermediate compounds according to:



c) Formation of C_3S according to:

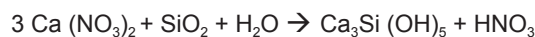


This later reaction has been largely studied and occurs through a diffusion controlled process according to the Ginstling-Brounshtein equation (15).

When liquid phase occurs in the system (i.e. industrial clinkering), the reaction is facilitated and is achieved at temperature around 1450°C and short time (1/2 hours). In the absence, or when only a small quantity of liquid phase is present, the temperature required for the reaction is higher (1600°C). In this case, it is possible to add mineralizers (i.e. fluorine CaF_2) to decrease the working temperature.

2) Co precipitation of calcium salt (nitrate or oxalate) and colloidal silica.

Solution of calcium salt (nitrate for example) is mixed with silica.



Nitric acid is evaporated at low temperature (300°C) and an amorphous mass is obtained. Finally, the product is heated at 1450°C .

3) Sol gel processing method (16, 17)

The method is mainly based on the polymerization reaction, i.e. hydrolysis of and poly- condensation of metal alkoxides. For the majority of them, the simultaneous reaction of hydrolysis and polycondensation lead to the formation of particles which undergo agglomeration. These alkoxides cannot be used for further polymerization and formation of a continuous polymeric network.

Silicon alkoxides such as $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (also called TEOS) show a particular behaviour because they hydrolyse more slowly and incompletely to produce soluble species: by polycondensation reaction, these species give rise to the formation of an extended polymeric network. For single component oxide materials, the alkoxide are utilized by first partially hydrolyzing the alkoxide.



The partially hydrolysed species are the allowed to link forming M-O-M' bond by polymer- risation or condensation reaction. If an OH' group was to react with an OR group, then an other alcohol ROH would be produced by formation of the M-O-M' bond .

When more than a single species is involved, two types of reaction are possible. Those where all of the cationic constituents are supplied as alkoxide (Tetraethoxysilane TEOS and calcium alkoxyde) and there where for different reasons (costs, availabi-

i alkoksylan wapnia) oraz z różnych względów (koszty, dostępność, ...) dodaje się inne składniki w formie rozpuszczalnych soli (TEOS i azotan wapniowy).

4) Metoda Pechiniego (18)

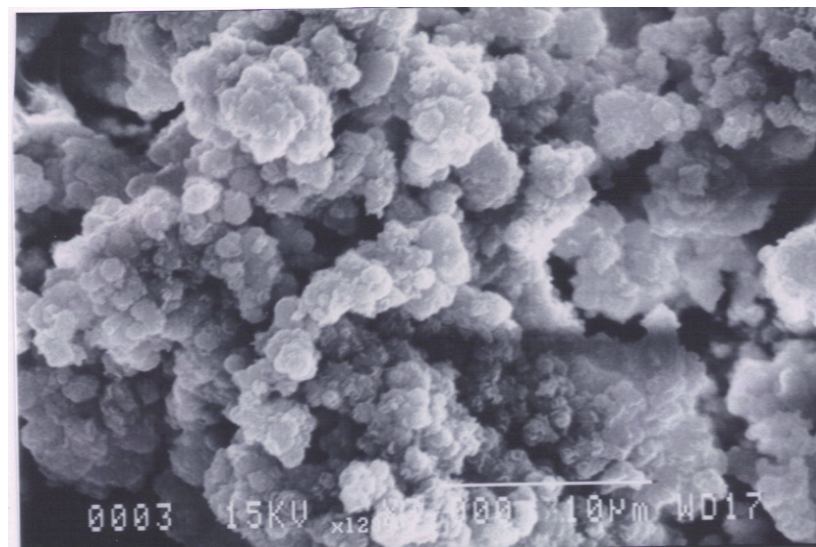
Metoda ta została pierwotnie zastosowana do wytwarzania proszków perowskitu. W tym procesie powstają połączenia chelatowe pomiędzy zmieszanyimi składnikami (w formie roztworów wodnych soli) z kwasem hydroksy-karbolowym (kwas cytrynowy). Roztwory azotanu i kwasu cytrynowego miesza się z alkoholem polihydroksylowym ogrzewając w około 80°.

W tym procesie powstają wiązania chelatowe pomiędzy mieszaniną kationów (rozpuszczone w wodzie sole) z kwasem hydroksy carboksylovym (kwas cytrynowy). Azotan i roztwór kwasu cytrynowego zostają zmieszane z polihydroksy alkoholem i są poddawane mieszanii z równoczesnym ogrzewaniem do około 80°C. Ogrzewanie do umiarkowanych temperatur (150°C, 250°C) powodują kondensację z wydzielaniem cząsteczek wody. Podczas ogrzewania zachodzi poliestryfikacja i większa część nadmiarowej wody zostaje usunięta z utworzeniem żywicy polimerowej. Poliakrylany mogą zastępować kwas cytrynowy lub mogą być stosowane jako żywica wymieniająca jony.

5) Modyfikacja procesu Pechini (19)

Modyfikacja polega na stosowaniu zhydratyzowanego C_3S zamiast soli wapniowych w fazie powstawania chelatów. Poprawia to powstawanie połączeń podczas ogrzewania, bowiem żel uwodnionego krzemianu wapniowego działa jak zarodki. Pokazana schematycznie reakcja [rysunek 2] daje organiczny związek uwodniony C_3S , $(HO)_x-C_3S-OR$, gdzie R jest rodnikiem organicznym.

W pierwszej fazie powstaje bezpostaciowa masa uwodnionego C_3S-OR [rysunek 1].



Rys. 1. Bezpostaciowa masa organicznego hydratu krzemianu trójwapniowego (mikrostruktura pod SEM dzięki uprzejmości Chabannet (21))

Fig. 1. Amorphous mass of organo hydrate tricalcium silicate (microstructure shown through SEM with courtesy of ref 21)

lity, ..) some components are added as soluble salts (TEOS and calcium nitrate).

4) The Pechini method (18)

This method was originally applied to fabricate perovskite powders. In this process a chelate is formed between mixed cations (dissolved as salt in a water solution) with a hydroxyl carboxylic acid (citric acid). The nitrate and citric acid solution are mixed with a polyhydroxyl alcohol and stirred while heating at around 80°C. Heating to moderated temperature (150°C, 250°C) causes a condensation with the formation of a water molecule.

During heating, polyesterification occurs and most of the excess water is removed, resulting a polymeric resin. Polyacrylics can substitute citric acid or can be used as ion exchange resin.

5) Modified Pechini process (19)

The modification consists of using C_3S hydrate instead of calcium salts during the phase of chelation. This improves the combination during the heating, (calcium silicate hydrate gel acting as a "seed"). The reaction schematically as follow [Figure 2] give an organo mineral compound organo hydrate C_3S , $(HO)_x-C_3S-OR$ (R organic radical).

In a first step an amorphous mass of hydrated $C_3S-O R$ is obtained [Figure 1].

Figure 2 shows the mechanism of chelation of Ca^{2+} and cross linking polymer. Figure 2 a, shows polyvinyl alcohol (obtained from polyvinyl acetate). Figure 2b shows the mechanism of chelation obtained from citric acid. Figure 2 c shows the total mechanism of chelation and cross linking polymerisation (M^{2+} being calcium and X^{4+} being silicon or aluminum)

A cross linking agent (triethanolamine titanate) can be used as chelating agent. Finally the product is heated at about 1450°C during a short time (less than 60 minutes dependent on the quantity). From these synthesis, several parameters or characteristics of the different methods can be listed.

Raw material:

As a source of SiO_2 : Quartz, amorphous SiO_2 , silica gel, colloidal silica (Iudox) ethyl silicate (TEOS). As a source of calcium oxide: Calcium carbonate, $Ca(OH)_2$, oxalate, alcoholate. Minor modifier elements: Mg, Zn, Na, K, Al, Fe, Cr, Mn, Zr to form the desired polymorphs.

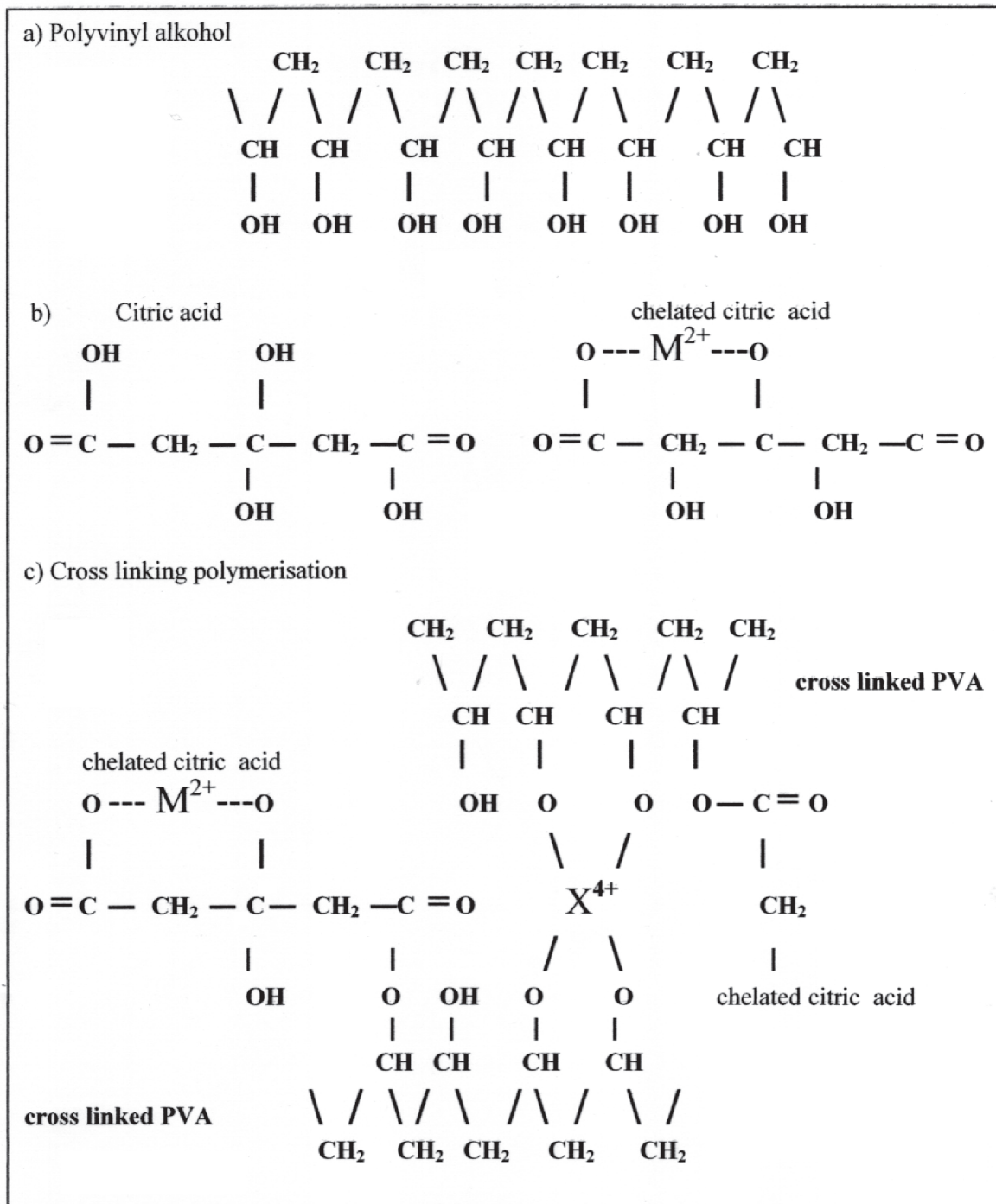
Parameters of the process:

Mixing time

Temperature, heating rate, soaking time

Quality of the container (platinum and rhodium)

Rate of cooling to prevent the decomposition of C_3S



Rys. 2. Mechanizm polimeryzacji z powstawaniem poprzecznych wiązań
 Fig. 2. Mechanism of cross linking polymerisation

Na rysunku 2 pokazano mechanizm powstawania kompleksów chelatowych z jonami Ca^{2+} i poprzeczne wiązania polimerów. Na rysunku 2a pokazano alkohol poliwinylowy, otrzymany z octanu poliwinylowego. Na rysunku 2b pokazano powstawanie kompleksów chelatowych z kwasem cytrynowym. Na rysunku 2c pokazano pełny mechanizm powstawania kompleksów chelatowych i polimeryzacji z poprzeczną polimeryzacją M^{2+} oznacza wapń, a X^{4+} krzem lub glin.

Składnik tworzący poprzeczne wiązania (trifalonoamina tytanu) został zastosowany jako umożliwiający powstawanie kompleksów chelatowych. W końcu produkt wygrzewa się w około 1450°C w ciągu krótkiego czasu, krótszego od 60 minut w zależności od

Control:

XRD, uncombined lime measurement

3. Results and discussion

The Table 1 summarizes the main characteristics of the methods. The synthesis using calcium carbonate and silica requires a high temperature of heating and long residence time to achieve the reaction. The main shortcoming of this method is the wear of the refractories that increases with the working temperature and the fast rate of cooling. Temperature can be decreased by using mi-

ilości. Z syntezą tą łączy się szereg czynników, do których można zaliczyć następujące:

Surowce:

jako źródło SiO₂: kwarc, bezpostaciowa krzemionka, żel krzemionkowy, krzemionka koloidalna (Ludox), krzemian etylenu (TEOS),

jako źródło tlenku wapniowego: węglan wapniowy, Ca(OH)₂, szczawian, alkohol,

jako składniki uboczne: Mg, Zn, Na, K, Al, Fe, Cr, Mn, Zr w celu otrzymania potrzebnych polimorfów.

Proces:

czas mieszania, temperatura, szybkość wzrostu temperatury, czas wygrzewania.

rodzaj pojemników (platyna, rad)

szybkość chłodzenia w celu zapobiegania rozkładowi C₃S.

Metody kontrolne:

rentgenografia, pomiar wolnego CaO.

3. Wyniki i dyskusja

W tablicy 1 podano podstawową charakterystykę metody.

Synteza z zastosowaniem węglanu wapniowego i krzemionki wymaga wysokiej temperatury wygrzewania i długiego czasu w celu pełnego przereagowania mieszaniny. Główną wadą tej metody jest zużycie materiałów ogniotrwałych, które rośnie z temperaturą wygrzewania i szybkością chłodzenia. Temperaturę można obniżyć stosując mineralizatory. Metoda stosująca strącanie azotanu daje jednorodną mieszaninę, którą można wygrzewać w niższej

Tablica 1 / Table 1

CHARAKTERYSTYKA GŁÓWNYCH METOD

SUMMARIZE OF THE PRINCIPAL METHODS

Surowce Raw material	Ca CO ₃ Krzemionka Silica	Ca (NO ₃) ₂ Krzemionka koloidalna Colloidal silica	Ca (NO ₃) ₂ TEOS	Ca (NO ₃) ₂ Kompleksy chelatowe z kwasem cytrynowym Chelated citric acid	Żel krzemianu wapniowego Calcium silicate gel
Mieszanie Mixing	Pastyłki z proszku Powder pellets	Roztwór przetrzymywany 8 h w 70°C pH 5,5 Solution 8 hours at 70°C pH 5,5	Roztwór/żel mieszany 1 h w 60°C, następnie przez 24 h Solution/gel stirring 1 h 60°C 24 h	Polimer + glikol etylenowy, 110°C Polymer + glycol ethylene , 110°C	Polimer, ogrzewanie, powstawanie żelu Polymer heating gelification
Ogrzewanie w parowniach platynowych Heating in Pt crucible	10 h w/at 1650°C	a) 900°C b)1450° C przez/for 12 h	a) 120° b) 1450°C	Ogrzewanie w Heating at 50°C, 900°C, 1400°C	Krótkie ogrzewanie Short heating at 1450°C
Ilość/Quantity	10/100 g	10 g	10 g	100 g	kg

neralizers. The method using a precipitation of nitrate, produces a homogeneous mixture that can be heated at lower temperature. Nevertheless it does not prevent from the use of platinum crucible. The necessity to evaporate large quantity of nitric acid reduces the quantity that can be produced. Handling and recycling nitric acid require special vessel and equipment. The sol gel methods also produce a homogeneous raw material easy to transform into C₃S at rather low temperature. This process requires the evaporation of large quantity of alcohol. The Pechini method is widely used by the ceramic industry. This method has been already described and a detailed description, out of the scope of this paper can be found in the literature (20).

The application of the polymeric approach to C₃S (variation of the Pechini method) find its interest in the chemical bonding of the cations onto the polymer chain and from the development of extremely high viscosity polymeric resins during the setting. The main advantage of these methods is the rate of synthesis, the short heating time and the possibility to produce large quantity of alite or C₃S.

4. Conclusions

Synthesis of small quantity of C₃S or alite is an easy work if a high temperature muffle furnace (with a lift to cool down fast the product) and platinum crucibles are available. To upscale the production, the conventional methods are not sufficient and the extrapolation of process coming from the glass industry (sol gel process) or the ceramic industry (polymeric precursor) is necessary. This development could generate new ways of research and industrial applications.

Literatura / References

1. M. Regourd "Polymorphisme du silicate tricalcique. Nouvelles données de la diffraction des rayons X" C. R acad sciences, série B, pp. 17-20 (1979).

temperaturze. Niemniej jednak nie można uniknąć stosowania parownic platynowych.

Konieczność odparowania znacznych ilości kwasu azotowego zmniejsza ilość otrzymywanego materiału. Zastosowanie zamkniętego obiegu kwasu azotowego wymaga specjalnej aparatury. Metoda zol-żel daje także jednorodną mieszaninę wyjściową ułatwiającą powstawanie C_3S w stosunkowo niskich temperaturach. Proces ten wymaga odparowania dużych ilości alkoholu. Metoda Pechiniego jest szeroko stosowana w przemyśle ceramicznym. Metoda ta została już szczegółowo opisana i można się z nią zapoznać w publikacji (20).

Zastosowanie procesu z polimeryzacją, a więc wariantu metody Pechiniego, znajduje uzasadnienie w fakcie powstawania połączeń chemicznych kationów w łańcuchu polimerowym i otrzymywanie żywicy polimerowej o bardzo dużej lepkości podczas wiązania. Główną zaletą tych metod jest szybkość syntezy, krótkie ogrzewanie i możliwość otrzymywania dużych ilości alitu lub C_3S .

4. Wnioski

Synteza małych ilości C_3S lub alitu jest prosta jeżeli stosuje się piec muflowy dający wysoką temperaturę, a produkt wyciąga się z pieca i szybko chłodzi, a ponadto dysponuje się parownicami platynowymi.

W celu powiększenia produkcji trzeba, zamiast konwencjonalnych metod, wprowadzić stosowany w przemyśle szklarskim proces zol-żel, lub w przemyśle ceramicznym z prekursorem polimerowym. Te metody mogą wywołać nowe drogi badawcze i zastosowanie przemysłowe.

2. F. Dunstetter, M.N. e Noirfontaine, M. Courtial "Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker Structural data: review and unified analysis" *Cement Concrete Research* 36, pp. 39-53 (2006).
3. R. W. Nurse, H. G. Midgley, W. Gutt, K. Fletcher "Effect of polymorphism of tricalcium silicate on its reactivity" *Symposium on structure of Portland cement Paste and concrete Special report N°90*, pp. 258-264, Highway research board Washington USA (1961).
4. Hiroyoshi Maqtsuyama, J. F. Young " Intercalation of polymers in calcium silicate hydrate: a new synthetic approach to bio composites " *Chemistry of minerals*, vol. 11, N°1, pp. 16-19, (1999).
5. Wenyuan Zhao, Jiang Chang "Sol gel synthesis and in vitro bioactivity of tricalcium silicate powdere" *Materials letters* 58, pp. 2350-2353 (2004).
6. W.C. Hansen "Further studies on Portland cement compounds by the XRD method" *J. Am. Ceram. Soc.* 11, 2, pp. 68-78 (1928).
7. M. Regourd "Détermination des réseaux de cristaux microscopiques. Application aux différentes formes du C_3S " *Bulletin de la Société française de métallurgie et de cristallographie*, publication N°152, Avril, juin (1964).
8. Y. Odler, H. Dörr "Tricalcium silicate formation by solid states reaction" *Ceramic bulletin* vol. 56, N° 12, pp. 1086-1088 (1977).
9. D. Stephan, P. Wilhelm "Synthesis of pure cementitious phases by sol gel process as precursor" *Z. Anorg Allg Chem* 630, pp. 1477-1483 (2004).
10. R. W. Nurse "Summarized proceedings of conference on XRD analysis London April 1948" *J. Sci Instr Phys ind*, p. 102 (1949).
11. St. Mircea "Preparation of pure tricalcium silicate" *silicaty*, 8, pp 332-35 (1964).
12. H. Schumann, N. Conrad " Production of radiographically pure calcium aluminate, calcium ferrite, and calcium aluminate" *Silikatechnik*, 23, 4, pp. 119-21 (1972).
13. L. Bonafous, C. Bessada, D. Massiot, I. Farnan, J. P. Coutures, B. Le Rolland, P. Colombet "The alite C_3S formation reaction, A high temperature NMR study" *European conference on solid state chemistry Montpellier* (1995).
14. W. Kurdowski "Formation des silicates bi et tri calciques jusqu'à une température de 1300°C *Silicates industriels* », 30, N°9, pp. 505-506 (1965).
15. J.A. Chesley, G. Burnet "A two stages reaction sequence for C_3S formation" *Cement and concrete research* vol 19, pp. 637-647 (1989).
16. F. Pancrazi, J. Phalipou, F. Sorrentino, J. Zarzycki "Preparation of gels in the $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system " *Journal of non crystalline solids*, vol. 63, N° 1, 2, pp. 81-93 (1984)
17. Takashi Hauyashi, Hajime Saito "Preparation of $CaO-SiO_2$ glasses by the gel method" *Journal of material science* 15, pp. 1971-77 (1980).
18. M. Pechini "Method of preparing Lead and alkaline Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor" *US Patent N° 3330697 July 11* (1967)
19. Patent pending (2007).
20. N. G. Eror, H. U. Anderson "Polymeric precursor synthesis of ceramic materials" pp. 571-577, in *Better ceramics through chemistry II*, Material research symposia proceedings vol. 73 edited by C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, Materials research Society Pittsburgh, PA (1980).
21. M. Chabannet INSA Lyon, URGC matériaux 12 Avenue des Arts 69621 Villeurbanne (France) (2007).