

Wpływ węglanów litu, strontu i baru na fazę belitu tworzoną przy temperaturze 1200°C

Effect of lithium, strontium and barium carbonates on the belite phase formed at 1200°C

Hanaa Youssef Ghorab^{1,*}, Mostafa Abbas¹, Ahmed Arafa², Hassan Eid Hassan¹

¹ Faculty of Science, Chemistry Department, Helwan University, Cairo, Egypt

² Heidelberg Materials, Egypt

*Corresponding author: H. Ghorab, e-mail: Hanaa.ghorab@gmail.com

Streszczenie

Worcowy belit został przygotowany poprzez wypalenie kalcytu i kwarcu w stosunku molowym 2 przez 1,5 godziny w temperaturze 1200°C. Zidentyfikowano odmiany polimorficzne belitu utworzone przy dodatku Li_2CO_3 z 1% Li_2O jako topnika i domieszki oraz SrCO_3 i BaCO_3 w ilościach równoważnych 8% SrO i 8% BaO jako mineralizatorów. Utworzone odmiany polimorficzne zbadano za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej z analizą Rietvelda oraz zbadano pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Stwierdzono, że odmiany β i γ równie często powstają w belicie z domieszką strontu, a w obecności baru pojawia się również α' . Rozkład Li_2CO_3 do Li_2O jest opóźniony przez węglany strontu i baru z powodu wzrostu ciśnienia parcjalego CO_2 i w konsekwencji stopiony materiał jest stabilizowany. Konieczne są dalsze badania w celu wyjaśnienia wpływu ciśnienia parcjalego CO_2 węglanów na polimorfizm krzemianu dwuwapniowego.

Słowa kluczowe: belit, polimorfizm, substancja fluksująca, węglany, domieszki

Summary

A reference belite is prepared from burning calcite and quartz at mole ratio = 2, for 1.5 hours at 1200°C. Belite polymorphs formed in the presence of Li_2CO_3 with 1% Li_2O , as a fluxing and doping agent, in addition to SrCO_3 and BaCO_3 with amounts equivalent to 8% SrO and 8% BaO, as mineralizers, were identified. The thermal behavior of the belite mixes and of the pure carbonates was recorded for temperatures up to 1300°C. The polymorphs formed are defined by means of X-ray Rietveld analysis, and examined under a scanning electron microscope. It is found that the β and γ polymorphs are equally formed in the belite doped with strontium, and in the presence of barium, the α' appears as well. The decomposition of Li_2CO_3 to Li_2O is depressed by strontium and barium carbonates due to the increase in the partial pressure of CO_2 and consequently the melt is stabilized. Further research is needed to explain the effect of CO_2 partial pressure of the carbonates on the polymorphism of belite.

Keywords: belite, polymorphism, fluxing agent, carbonates, dopants

1. Wprowadzenie

Istnieje pilna potrzeba zmniejszenia zużycia energii w procesie produkcji cementu poprzez obniżenie temperatur reakcji w całym procesie. Produkcja cementu belitowego stanowi możliwe rozwiązanie tego problemu. Wymaga o 15 do 20% mniej energii niż cement alitowy. W procesie emituje się około 10% mniej CO_2 , zmniejsza zużycie CaCO_3 i uzyskany cement ma niskie ciepło hydratacji (1,2). Aby przezwyciężyć problemy z małą wytrzymałością w początkowym okresie dojrzewania, zgłoszono kilka rozwiązań (3-5): włączenie odpowiednich domieszek w fazy belitu w celu

1. Introduction

There is an urgent need to decrease energy consumption in the cement manufacturing process through bringing the reactions to lower temperatures with relative ease. Production of belite cement presents a possible solution to this problem. It requires 15 to 20% less energy than that needed for the alite cement. It produces around 10% less CO_2 in the process, reduces the CaCO_3 consumption, and has low heat of hydration (1, 2). To overcome the disadvantage regarding the low early strength, several solutions are reported (3-5): the addition of suitable dopants in the belite

zwiększenia jej reaktywności poprzez stabilizację odmian wysokotemperaturowych, jest powszechną praktyką (6-10). Spośród licznych jonów stosowanych jako mineralizatory zastosowaliśmy jony strontu i baru, dodawanych jako węglany do mieszanek reakcyjnych belitu. W niedawnej chińskiej innowacji, żużel strontu i baru uzyskany z odpowiednich branż, został dodany do mieszanek surowców cementowych w celu uzyskania dużej wytrzymałości produktów (11).

W roztworze stałym krzemianu dwuwapniowego z domieszką baru ($(Ca_{1-x}Ba_x)_2SiO_4$), powstaje odmiana polimorficzna α' , gdy x wynosi od 0,05 do 0,15, a w roztworze stałym krzemianu dwuwapniowego z tlenkiem strontu, $(Ca_{1-x}Sr_x)_2SiO_4$, przy $x=0,1$ otrzymuje się mieszaninę odmian α' oraz β . Odmiana β tworzy się przy $x \leq 0,08$ (12,13).

Ze względu na to, że tworzenie faz klinkierowych, ich skład i mikrostruktura znacznie zależą od tworzącej się fazy ciekłej, jej rola w tym procesie jest ważna, a jej wpływ na reakcje spiekania wymaga większej uwagi (14). Podczas procesu spiekania faza ciekła pojawia się w temperaturach topnienia reagentów lub ich eutektykach.

Przy braku topników, we wcześniejszych badaniach synteza krzemianu dwuwapniowego prowadzona była w temperaturach nawet do 1500°C (15,16). Ponadto, węglany baru i strontu ulegają przemianom fazowym w temperaturach około 800 i 976°C, nieznacznie zmieniając się w zależności od atmosfery; i ulegają rozkładowi w temperaturach poniżej przemiany polimorficznej (17,18). W obecności SO_3 , temperatura spiekania krzemianu dwuwapniowego domieszkowanego tlenkami strontu i baru obniża się, a lepkość stopu maleje (19). Im wyższy jest stosunek ładunku do promienia pierwiastka używanego jako topnik, tym niższa jest lepkość fazy ciekłej (14).

Celem niniejszej pracy jest określenie odmian polimorficznych krzemianu dwuwapniowego powstałych poprzez wymieszanie zestawu surowcowego krzemianu dwuwapniowego z $SrCO_3$ i $BaCO_3$ jako źródeł dostarczających mineralizatory SrO i BaO , oraz wypalenie ich w stosunkowo niskiej temperaturze wynoszącej 1200°C, przy użyciu Li_2CO_3 jako topnika i domieszki.

2. Badania doświadczalne

Odczynnikowy węgiel wapnia o czystości 98% został dostarczony przez firmę Fisher Scientific Company. Naturalny kwarc o zawartości SiO_2 wynoszącej 94% otrzymano z Wydziału Geologii Uniwersytetu Helwan. Kwarc był drobno mielony przez jeden dzień w laboratoryjnym młynie kulowym, a drobne cząsteczki przechodzące przez sitko z oczkami o rozmiarze 0,1 mm zostały użyte w badaniach.

Wzorcowy krzemian dwuwapniowy R został przygotowany poprzez zmieszanie węglanu wapnia i kwarcu w stosunku molowym $CaO: SiO_2 = 2$. Odpowiedni wzór to Ca_2SiO_4 [próbka nr 1, tablica 1]. Sól Li_2CO_3 [L_c] o czystości 98%, dostarczona przez firmę Loba Che-

phase to increase its reactivity through stabilizing the high temperature polymorphs, being a common procedure (6-10). Among the numerous ions used as mineralizers, we are concerned with strontium and barium ions, mostly added as carbonates to the reactant mix of belite to provide the respective oxides. In a recent Chinese innovation (11), strontium and barium slags provided from appropriate industries, were added to the cement raw mix to produce high strength products.

In the barium-doped dicalcium silicate solid solution ($(Ca_{1-x}Ba_x)_2SiO_4$), the α' polymorph is formed when x is between 0.05 to 0.15; and in the dicalcium silicate solid solution with strontium oxide, the $(Ca_{1-x}Sr_x)_2SiO_4$, a mixture of α' and β polymorphs is obtained at $x=0.1$, and the β belite forms at $x \leq 0.08$ (12, 13).

Because the formation of the cement phases, their composition and microstructure depend considerably on the melt, the role played by the liquid phase in this process is important and its effect on the sintering reactions needs more attention (14). During the sintering process, the liquid phase appears at the melting points of the reactants or at their eutectics.

In absence of fluxing agent, previous research carried out the burning process of dicalcium silicate at temperatures as high as 1500°C (15, 16). Furthermore, barium and strontium carbonates undergo phase transformations at temperatures ~800 and ~976°C varying slightly with the burning atmospheres; and are decomposed at temperatures below the polymorphic transformation (17, 18). In the presence of SO_3 , the sintering temperature of dicalcium silicate doped with strontium and barium oxides decreases, and the viscosity of the melt lowers (19), the higher the charge/radius ratio of the element used as flux, the lower is the viscosity of the melt (14).

The present work aims to define the belite polymorphs formed through mixing the reactant mix of dicalcium silicate with $SrCO_3$ and $BaCO_3$ as sources to provide SrO and BaO mineralizers, and burning at a relatively low production temperature of 1200°C using Li_2CO_3 as a fluxing and doping agent.

2. Experimental

Reagent grade calcium carbonate of purity 98%, was provided from Fisher Scientific Company. Natural quartz with 94% SiO_2 , was obtained from the Geology Department, Helwan University. The quartz was finely ground one day long in a laboratory ball mill, the fine particles passing through a 0.1 mm sieve, were used in the investigation.

A reference dicalcium silicate R was prepared by mixing calcium carbonate and quartz with a molar ratio of $CaO: SiO_2 = 2$; the respective formula is Ca_2SiO_4 [sample no 1, Table 1]. Li_2CO_3 L_c salt of purity 98%, provided from Loba Chemie PVT. LTD, was added at an amount equivalent to 1% Li_2O and a molecular formula of $Ca_{1.88}Li_{0.12}SiO_4$, to the reference as fluxing and doping agent [L_1R , sample no 2, Table 1]. The lithium salt lowers the temperature of the melt, decreases the viscosity, affects the surface tension (20),

mie PVT. LTD, została dodana w ilości równoważnej 1% LiO₂ co daje wzór cząsteczkowy Ca_{1.88}Li_{0.12}SiO₄, jako topnik i domieszka [L₁R, próbka nr 2, tablica 1]. Sól litu obniża temperaturę topnienia materiału, zmniejsza lepkość, wpływa na napięcie powierzchniowe (20) i poprawia reaktywność mieszaniny (21). Jako domieszek użyto dwóch mineralizatorów: 1) tlenek strontu dodany jako węgiel strontu S_c o czystości 98%, od firmy Loba Chemie PVT. LTD., 2) tlenek baru dodany jako węgiel baru B_c o czystości 99%, od firmy Alpha Chemika. Skład odniesienia R, został zmieszany z Li₂CO₃ + SrCO₃ równoważnym 8% SrO [L₁S₈R, próbka nr 3, wzór cząsteczkowy Ca_{1.85}Sr_{0.15}SiO₄], oraz z Li₂CO₃ + BaCO₃ równoważnym 8% BaO, [L₁B₈R, próbka nr 4, wzór cząsteczkowy Ca_{1.9}Ba_{0.1}SiO₄].

Składniki namiaru surowcowego zostały zmieszane z wodą destylowaną w stosunku woda/proszek = 0,53 i wysuszone przez 2 godziny w temperaturze 100°C. Próbkki sześciennie zostały przygotowane przez zmieszanie suchych proszków w stosunku woda/ciało stałe = 0,15, i odlewane w formie o wymiarach 1x1x1 cal. Były one prasowane pod ciśnieniem 100 kg/cm² i wysuszone przez kolejne 2 dni w temperaturze 100°C.

Aby ułatwić interpretację wyników, zbadano zachowanie termiczne czystego Li₂CO₃ [L_c] i jego wpływ na wypał SrCO₃ [S_c] i BaCO₃ [B_c] próbki zostały przygotowane z takimi samymi proporcjami masowymi, jak w tablicy 1 [próbki nr 5 i 6, tablica 2].

Różnicowa analiza termiczna [DTA] i termogravimetryczna [TGA] suchych próbek reprezentujących mieszanki reagentów belitu i domieszek węglanowych, zostały zarejestrowane na analizatorze termicznym LINSEIS STA PT1600 w powietrzu. Próbkki były podgrzewane w tyglu korundowym do temperatury 1300°C z prędkością wzrostu temperatury 20°C/minutę.

Ze względu na korozyjny charakter Li₂CO₃ podczas wypału, i w celu ochrony wyściółki ogniotrwałej pieca, przygotowano pojemniki dla próbek wypalanego belitu. Składały się on z 80,06% tlenku glinu, 11,94% drobno zmielonego kwarcu, 1,01% Na₂CO₃, 0,3% Fe₂O₃ i 1,5% BaCO₃ (22). Suche proszki przygotowano tą samą metodą co kostki z mieszankami reagentów belitu, i wypalane przez 3 godziny w temperaturze 1300°C. Próbkki sześciennie reagentów belitu zostały umieszczone w pojemnikach i wypalane przez 1,5 godziny w piecu komorowym z wcześniej nastawioną temperaturą 1200°C. Produkty schłodzono przez hartowanie w powietrzu

Tablica 2 / Table 2

SKŁADY MIESZANEK Z DODATKAMI WĘGLANOWYMI

THE CARBONATE DOPANTS USED TO STUDY THEIR THERMAL BEHAVIOR

	Próbka Sample	% masowy % by mass			Wzór sumaryczny Molecular formula
		Li ₂ O	SrO	BaO	
5	L _c S _c	1	8		Li ₁ Sr _{1.15} (CO ₃) _{1.65}
6	L _c B _c	1		8	Li _{1.27} Ba ₁ (CO ₃) _{1.64}

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD ZESTAWÓW SUROWCOWYCH DO SYNTEZY BELITÓW

COMPOSITION OF THE RAW BELITE MIXES

	Próbka / Sample	% masowy / % by mass					Wzór sumaryczny Molecular formula
		CaO	SiO ₂	Li ₂ O	SrO	BaO	
1	R	66.7	33.3				Ca ₂ SiO ₄
2	L ₁ R	66.7	33.3	1			Ca _{1.88} Li _{0.12} SiO ₄
3	L ₁ S ₈ R	60.7	30.3	1	8		Ca _{1.72} Li _{0.13} Sr _{0.15} SiO ₄
4	L ₁ B ₈ R	60.7	30.3	1		8	Ca _{1.77} Li _{0.13} Ba _{0.1} SiO ₄

and improves the reactivity of the mix (21). Two mineralizers were used as dopants: 1) strontium oxide added as strontium carbonate S_c of purity 98%, from Loba Chemie PVT, LTD, 2) barium oxide added, as barium carbonate B_c of purity 99%, from Alpha Chemika. The reference R, was mixed with Li₂CO₃ + SrCO₃ equivalent to 8% SrO [L₁S₈R, sample no 3, molecular formula Ca_{1.85}Sr_{0.15}SiO₄], as well as with Li₂CO₃ + BaCO₃ equivalent to 8% BaO, [L₁B₈R, sample no 4, molecular formula Ca_{1.9}Ba_{0.1}SiO₄].

The belite reactants were mixed with distilled water at water/powder ratio = 0.53, and dried for 2 hours at 100°C. Cubic samples were prepared by mixing the dry powders with a water/solid ratio of 0.15, and were cast in 1x1x1 inch mold. They were pressed at 100 kg/cm² and dried at 100°C for another 2 days.

To facilitate the interpretation of the results, the thermal behavior of the pure Li₂CO₃ [L_c] and its effect on burning the SrCO₃ [S_c] and BaCO₃ [B_c] salts, was investigated; the samples were prepared with the same mass ratios as used in Table 1 [samples no 5 and 6, Table 2].

Differential thermal- [DTA], and thermogravimetric- [TGA] analyses of the dry samples representing the belite reactant mixes and the carbonate dopants, were recorded on LINSEIS STA PT1600 Thermoanalyzer in air. The samples were heated in an alumina crucible up to 1300°C using a rate of 20°C /minute.

Because of the corrosive nature of Li₂CO₃ during burning, and to protect the refractory lining of the furnace, a sample holder for the belite reactant samples was prepared. It was composed of 80.06% aluminum oxide, 11.94% finely ground quartz, 1.01% Na₂CO₃, 0.3% Fe₂O₃ and 1.5% BaCO₃, (22). The dry powders were prepared following the same procedure of the cubes made of the belite reactant mixes, and were burned 3 hours at 1300°C. The belite reactant cubic samples were placed on the holder and burned 1.5 hours in the muffle furnace previously adjusted at 1200°C. The products were cooled by quenching in air in front of a fan; room temperature was attained within 10 minutes.

The free lime content of the belite mixes was measured in the temperature range of 800 to 1300°C (23). The polymorphs formed in the samples burned at 1200°C were identified by means of X-ray Rietveld analysis Bruker D2 Phaser Powder X-ray diffractometer using Diffrac. Suite Eva software. Chosen samples were examined in a FEI Quanta 3D 200i scanning electron microscope.

przed wentylatorem; temperatura pokojowa została osiągnięta w ciągu 10 minut.

Zawartość wolnego wapna w mieszankach belitu zmierzono w zakresie temperatur od 800 do 1300°C (23). Odmiany polimorficzne powstałe w próbkach wypalonych w temperaturze 1200°C zokreślono na podstawie analizy rentgenowskiej z analizą Rietvelda za pomocą dyfraktometru proszkowego Bruker D2 Phaser przy użyciu oprogramowania Diffrac. Suite Eva. Wybrane próbki zostały zbadane w skaningowym mikroskopie elektronowym FEI Quanta 3D 200i.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Faza belitu

Próbki belitu przygotowane z mieszaniny kalcytu i kwarcu z 1% Li₂O + 8% [SrO L₁S₈R] oraz 1% Li₂O + 8% BaO [L₁B₈R], spiekły się po wypaleniu przez 1,5 godziny w temperaturze 1200°C. Próbką wzorcowa R i próbka domieszkowana 1% Li₂O [próbka L₁R] pozostały w postaci proszku.

3.1.1. Analiza rentgenowska

Odmiany polimorficzne C₂S powstałe w wypalonych próbkach przedstawiono na rys. 1. SrO stabilizuje fazę β w próbce L₁S₈R występuje w ilości około 37%. W tej próbce zawartość odmiany γ zbliża się do tej dla fazy β [39%], a udziały odmian α' i α są pomijalne.

Próbka L₁B₈R składa się z umiarkowanej ilości odmiany α' [20%], małego stężenia belitu β [8%] i relatywnie wysokiej zawartości odmiany γ [52%]. Próbki wzorcowa R i domieszkowana Li₂O [próbka L₁R], które pozostały w formie proszkowej po spalaniu, składały się z odmian β i γ.

3.1.2. Morfologia

Zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego próbki L₁S₈R-pokazane na rys. 2 wskazuje-na obecność znacznej ilości stopionego materiału.-Cząstki znalezione w próbce mają zaokrąglony, jajowaty kształt, który typowo występuje w literaturze dla β belitu (10, 19). W zdjęciu mikroskopowym próbki L₁B₈R na rysunku 3 (10, 24) można zauważyć ziarna prostopadłościennego lub płaskie płytki krzemianu dwuwapniowego γ, z nielicznymi zaokrąglonymi polimorfami β przylegającymi do ziaren pokrytych stopionym materiałem.

3.1.3. Przebieg procesu wypalania

Analiza DTA

Rys. 4 przedstawia krzywe DTA próbki odniesienia R, wraz z próbkami domieszkowanymi Li₂O + SrO [L₁S₈R] i Li₂O + BaO [L₁B₈R] w zakresie temperatur do 1300°C. Krzywa próbki L₁R był podobny do L₁S₈R. Krzywe wskazują niewielki efekt endotermiczny w okolicach 575°C związany z przemianą kwarcu β→α. Ta temperatura jest zgodna z wartością teoretyczną oraz z obserwowaną przez innych autorów (25).

3. Results and discussion

3.1. The belite phase

The belite samples prepared from doping calcite and quartz mix with 1% Li₂O + 8% SrO L₁S₈R and 1% Li₂O + 8% BaO [L₁B₈R], hardened upon burning 1.5 hours at 1200°C, the reference R and its specimen doped with 1% Li₂O [L₁R] remained in the powder form.

3.1.1. The X-ray analysis

The belite polymorphs formed in the burned samples are shown in Fig. 1. SrO stabilizes the β phase in the L₁S₈R sample and appears with an amount of 37%. In this sample the content of γ polymorph approaches that of the β phase [39%], and the concentrations of the α' and α forms are negligible.

The L₁B₈R sample consists of moderate amount of α' belite [20%], a small content of the β belite [8%] and relatively high content of the γ polymorph [52%]. The reference R and its doped sample with Li₂O [the L₁R sample] which remained in the powder form after burning, are composed of the β and γ polymorphs.

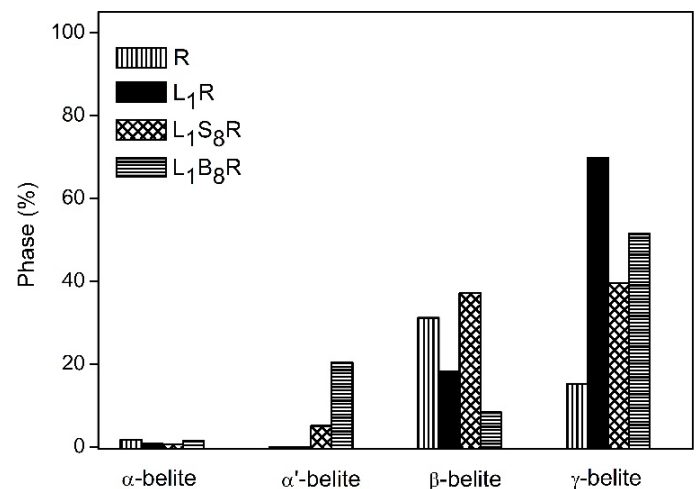
3.1.2. Morphology

The scanning electron micrograph of the L₁S₈R-sample shown in Fig. 2 indicates-the presence of an appreciable amount of melt. The particles found in the specimen are of an egg rounded habit, typically reported in the literature for the β belite phase (10, 19). Prisms or plate-like shaped grains of the γ-dicalcium silicate are seen in the micrograph of the L₁B₈R sample in Fig. 3 (10, 24), with some rounded β polymorphs adhering to the grains coated by the melt.

3.1.3. Thermal behavior

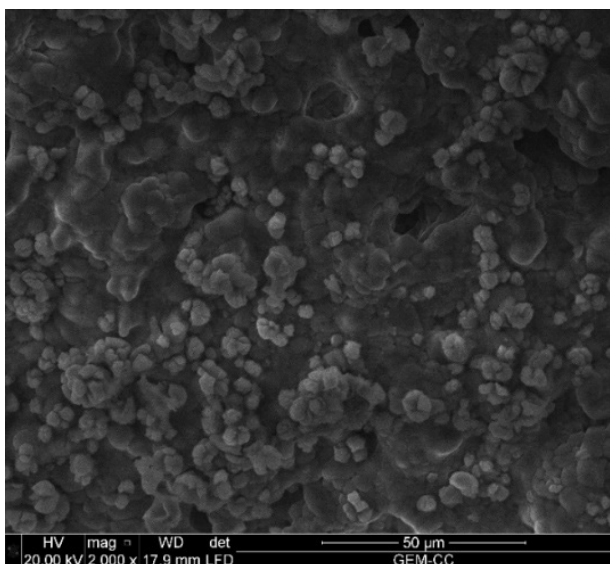
DTA analysis

Fig. 4 shows the DTA curves of the reference sample R, together with the samples doped with Li₂O + SrO [L₁S₈R] and Li₂O + BaO



Rys. 1. Odmiany polimorficzne belitu powstałe po wypaleniu mieszanin reagentów przez 1,5 godziny w temperaturze 1200°C, zidentyfikowane za pomocą analizy rentgenowskiej Rietvelda

Fig. 1. The belite polymorphs formed after burning the reactant mixes for 1.5 hours at 1200°C identified by means of Rietveld X-ray analysis



Rys. 2. Zdjęcie SEM mikrostruktury próbki L_1S_8R przy powiększeniu 2000x

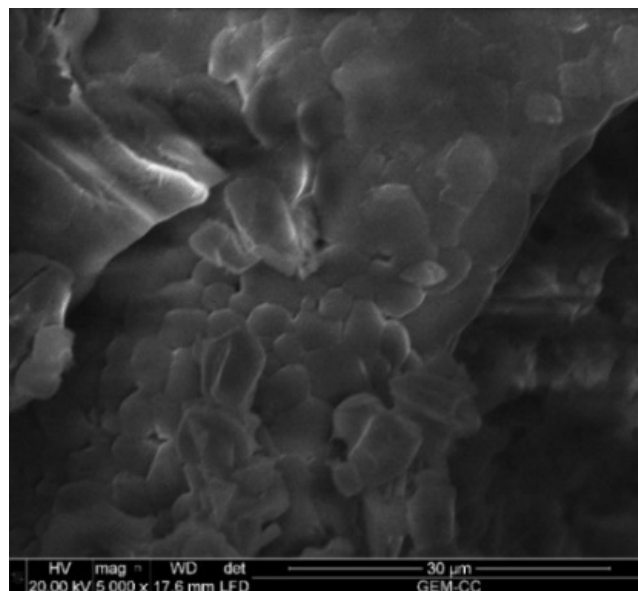
Fig. 2. SEM of L_1S_8R at a magnification of 2000x

Słaby efekt endotermiczny występuje na krzywej DTA L_1S_8R w okolicach 712°C i jest bardziej wyraźny w próbce L_1B_8R . Jest on związany z topnieniem Li_2CO_3 , i jest bliski temperaturom podawanym w literaturze, które nieznacznie różnią się w zależności od zastosowanej atmosfery - CO_2 , argonu lub powietrza, od 714 do 733°C (26-29). Niewielkie efekty widoczne przy 767 i 785°C w próbkach zawierających lit są oznaką częściowego rozkładu $CaCO_3$ (30), a główne endotermy pojawiające się przy 903 - 916°C wynikają z rozkładu pozostałego $CaCO_3$ (31). Inni badacze stwierdzili dwuetapowy rozkład mieszaniny węglanu wapnia z kwarcem w obecności Li_2O . Tlenek wapnia wytwarzany w tych temperaturach jest reaktywny i ułatwia powstawanie faz krzemianu wapniowego. Słaby efekt występuje w przy 1180°C , co jest przypisywane eutektyce $BaCO_3$ (32). W próbkach nie wykryto efektów egzotermicznych.

Temperatury początku i końca dekarbonizacji wykazują wyższe temperatury przy dodatku trzech węglanów [tablica 3]. Niewielki wzrost temperatury początkowej R następuje od 795°C do ok. 805°C odpowiednio w próbkach $L1R$ i $L1S8R$. W obecności BaO , [próbka $L1B8R$], temperatura początkowa R wzrasta do 832°C . Ten trend obserwuje się również w temperaturach końcowych. Wskazuje to na wzrost ciśnienia parcyjnego CO_2 w próbkach. Stężenie dwutlenku węgla w atmosferycznym powietrzu wynosi $0,04\%$, a ciśnienie nasycenia CO_2 w procesie dysocjacji Li_2CO_3 wzrasta od 4 Torr przy temperaturze topnienia do 10^5 Pa w temperaturze $T = 1540^\circ\text{C}$ (33). Spiekanie mieszaniny węglanu wapnia i kwarcu z trzema węglanowymi domieszkami w temperaturze 1200°C , powoduje większe stężenie CO_2 i zwiększenie temperatury rozkładu kalcytu (26).

Analiza TGA

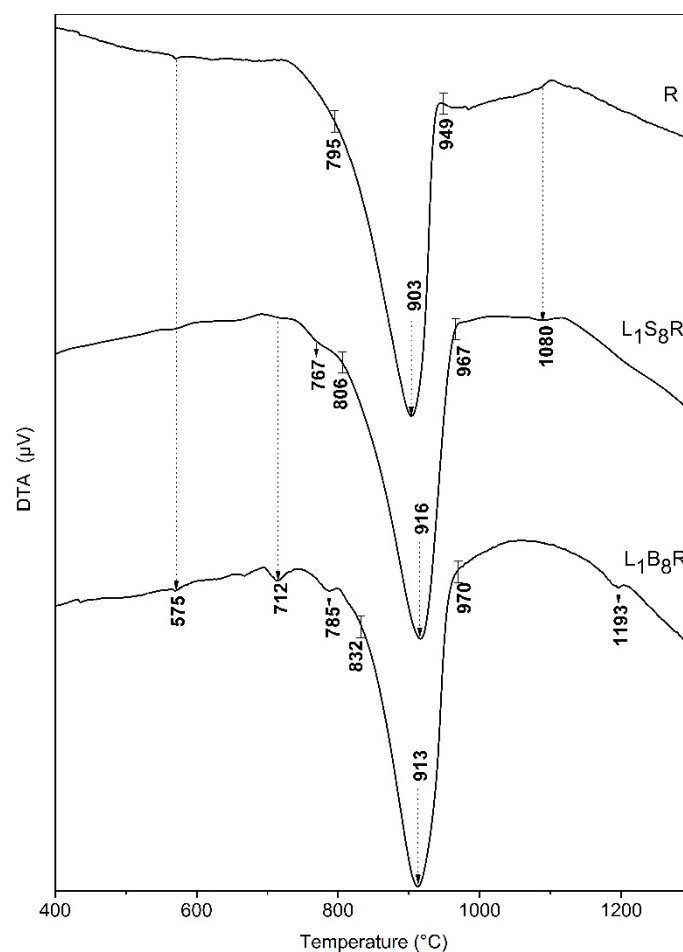
Wyniki analizy termogravimetrycznej wypalanych próbek są przedstawione na rys. 5. Wyniki pokazują równoległe krzywe S-kształtne dla próbek L_1R , L_1B_8R i L_1S_8R . Ciągła utrata masy występuje do



Rys. 3. Zdjęcie SEM mikrostruktury próbki L_1B_8R przy powiększeniu 2000x

Fig. 3. SEM of L_1B_8R at a magnification of 5000x

[L_1B_8R] for temperatures up to 1300°C . The diagram of the L_1R sample was similar to that of L_1S_8R . The curves indicate a slight inflection at $\sim 575^\circ\text{C}$ due to the $\beta \rightarrow \alpha$ quartz transformation. This temperature accords with the theoretical value and with that observed by other authors (25).



Rys. 4. Krzywe DTA próbki wzorcowej (R), próbek L_1S_8R i L_1B_8R

Fig. 4. DTA curves of the reference (R), the L_1S_8R and L_1B_8R samples

ok. 800°C, po której następuje przyspieszone wydzielanie CO₂ do 1000°C, a następnie krzywe ulegają spłaszczeniu do 1300°C. Maksymalne straty masy w trzech próbkach w 1300°C wynoszą odpowiednio 53,5, 48,8 i 42,4 %, a teoretyczna zawartość CO₂ w C_c, L_c, B_c i S_c wynosi odpowiednio 44, 59,6, 22,3 i 29,8%. Zmierzone straty nie reprezentują więc wydzielonego CO₂ z poszczególnych węglanów, ani ich sumy z węglanów dwu- lub trójskładnikowych [C_c+ L_c lub S_c lub B_c]. Rozkład węglanów w tym układzie jest raczej złożonym procesem, który obejmuje rozkład tlenków, ich rozpuszczanie w fazach węglanowych podczas ogrzewania, oraz adsorpcję CO₂ przez tlenki (34). Spadek straty masy przy wyższym ciśnieniu CO₂ jest podawany w literaturze (26).-

W przypadku braku fazy ciekłej, szybkość reakcji rozkładu węglanu baru i strontu jest kontrolowane przez reakcję chemiczną na powierzchni rdzenia węglanowego, temperatura równowagi jest funkcją ciśnienia parcjalnego CO₂, transportu gazu CO₂ z powierzchni międzyfazowej węglan- tlenek przez warstwę tlenku na zewnątrz do otaczającego powietrza i w fazie gazowej, a także transportu ciepła z otoczenia do granicy węglan-tlenek przez warstwę tlenku (32, 35). W przypadku stopionego materiału, transport CO₂ przez płynną warstwę na zewnątrz do otaczającej warstwy tlenkowej jest dodatkowo rozważany.

Wolne CaO

Wpływ domieszek na zawartość wolnego wapna w fazie belitu w zakresie temperatur od 800 do 1300°C jest pokazany na rysunku 6.

Rysunek pokazuje spadek zawartości wolnego wapna wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje na zakończenie reakcji. Krzywa odniesienia jest obniżana poprzez domieszkowanie Li₂O w próbce L₁R, a wczesne zmniejszenie krzywej jest bardziej skuteczne w próbkach L₁S₈R i L₁B₈R.

3.2. Analiza termiczna węglanów

Analiza TGA

Krzywe TGA czystych soli węglanowych i ich mieszanek pomagają zrozumieć wpływ tych związków na zachowanie termiczne siebie nawzajem oraz w układzie zawierającym mieszaniny surowcowe belitu. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 7. Utrata masy L_c zachodzi w okolicach 900°C. Następuje szybki ubytek masy do 1300°C i osiąga wartość około 76%. W przypadku węglanu litu dane literaturowe wskazują na to, że traci około 60% swojej masy podczas dekarbonizacji (36). Wyższa zarejestrowana strata jest związana z uwalnianiem Li₂O do stanu gazowego przy wysokiej temperaturze (34).

Zachowanie się dwuskładnikowej mieszaniny węglanów litu i strontu LcSc zbliża się do przebiegu krzywej dla węglanu litowego i osiąga tę samą końcową wartość straty masy wynoszącą ok. 76% w 1300°C. Węglan strontu traci masę w szerokim zakresie temperatury, zaczynając poniżej przemiany polimorficznej (17,18). Ciągła utrata około 27%, która jest bliska teoretycznej zawartości CO₂ [ok. 30%], zachodzi od temperatury pokojowej do 900°C, po

A weak endotherm is detected at ~712°C in the L₁S₈R DTA curve and is clearer in that of the L₁B₈R sample. It is assigned to the melting of Li₂CO₃ and is close to the temperatures given in the literature which vary slightly with the atmosphere employed - CO₂, argon, or air, from 714 to 733°C (26-29). The small inflection seen at 767 and 785°C in the lithium bearing samples indicates a partial decomposition of CaCO₃ (30), and the main endotherms appearing at 903-916°C are due to the decomposition of the remaining CaCO₃ (31). A 2-step decomposition of the calcium carbonate mix with quartz in the presence of Li₂O was detected by other researchers, the lime produced at these temperatures is reactive and facilitates the formation of calcium silicate phases. A weak endotherm is observed at 1180°C attributed to the eutectic of BaCO₃ (32). No exotherm is detected in the samples.

The onset and offset of the decarbonation temperatures show higher temperatures through doping with the three carbonates [Table 3]. A slight rise in the onset temperature of R occurs from 795°C to ~ 805°C in the L₁R and L₁S₈R samples respectively. The addition of BaO, [sample L₁B₈R], the onset temperature of R increases to 832°C. The same trend is seen in the offset temperatures.

This observation indicates an increase in the partial pressure of CO₂ in the samples. The level of carbon dioxide pressure in atmospheric air is 0.04%, and the CO₂ saturation pressure in the Li₂CO₃ dissociation process increases from 4 Torr at the melting to 10⁵ Pa at T = 1540°C (33). Burning calcite and quartz mix with the three carbonate dopants at 1200°C, leads to a higher CO₂ concentration, and shifts the decomposition temperatures of calcite to higher levels (26).

TGA analysis

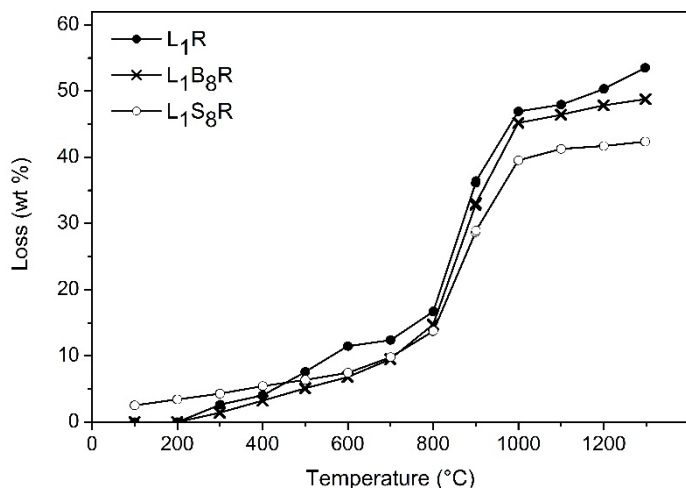
The TGA data of the burned samples are presented in Fig. 5. The results indicate parallel S-shaped curves of the samples L₁R, L₁B₈R, and L₁S₈R. A continuous mass loss occurs up to ~800°C followed by an accelerated rise of the CO₂ evolution to 1000°C, the curves then slow down to 1300°C. The maximum mass losses in the three samples at 1300°C record values of 53.5, 48.8, and 42.4 %, and the theoretical CO₂ content of C_c, L_c, B_c and S_c are 44, 59.6, 22.3 and 29.8%. The observed losses do not therefore represent the CO₂ evolution from the individual carbonates, nor their sum from the binary or the ternary carbonates [C_c+ L_c or S_c or

Tablica 3 / Table 3

TEMPERATURY CHARAKTERYSTYCZNE WYZNACZONE Z KRZYWYCH DTA

TEMPERATURES RECORDED IN THE DTA CURVES OF THE SAMPLES

	R	L ₁ R	L ₁ S ₈ R	L ₁ B ₈ R
	°C			
Temperatura początku efektu Onset temperature	795	807	806	832
Temperatura końca efektu Offset temperature	949	963	967	970
Temperatura maksymalna Maximum temperature	903	912	916	913



Rys. 5. Krzywe TGA mieszanki kalcytowo-kwarcowej domieszkowanej Li_2O [L_1R], $\text{Li}_2\text{O} + \text{SrO}$ [$\text{L}_1\text{S}_8\text{R}$] i $\text{Li}_2\text{O} + \text{BaO}$ [$\text{L}_1\text{B}_8\text{R}$]

Fig. 5. The TGA curves of the calcite-quartz mix doped with Li_2O [L_1R], $\text{Li}_2\text{O} + \text{SrO}$ [$\text{L}_1\text{S}_8\text{R}$] and $\text{Li}_2\text{O} + \text{BaO}$ [$\text{L}_1\text{B}_8\text{R}$]

czym następuje przyspieszony ubytek masy do 1300°C . Pozostała utrata około 49% jest związana z Li_2CO_3 , którego rozkład jest tłumiony przez SrCO_3 co powoduje stabilizacją masy stopionego materiału. Krzywa TGA mieszaniny L_cB_c pokazuje pierwszą utratę masy około 5% w 1100°C i osiąga ok. 25% w 1300°C . Ta utrata jest nieco większa niż rozkład czystej soli BaCO_3 [około 22%] i znacznie niższa niż czystego L_c , który powinien wynosić około 60%. Wskazuje to na silniejsze tłumienie rozkładu węglanu litu przez węglan baru w porównaniu z działaniem węglanu strontu i większą stabilizację stopu.

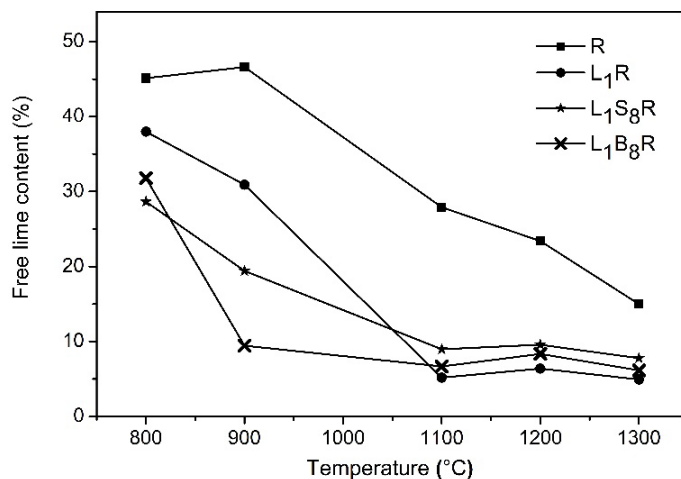
Analiza DTA

Krzywe DTA próbek L_c i L_cS_c przedstawiono na rys. 8. Na wykresie widoczne są dwa efekty endotermiczne: słaby przy 639°C i drugi, bardziej intensywny przy 704°C . Rozkład Li_2CO_3 zachodzi w dwóch krokach, zgodnie z równaniami [1] i [2] (34). Obejmuje to topnienie, które poprzedza dysocjację Li_2CO_3 na Li_2O i CO_2 oraz adsorpcję CO_2 w Li_2O .



Duża strata masy w porównaniu z teoretyczną stratą wynikającą z wydzielania CO_2 wynoszącą 59,6% wynika z parowania Li_2O . Ubytek, występujący w 1051°C prawdopodobnie wynika z przegrupowania powstałych granulek Li_2O uzyskanych po spiekaniu cząstek, ponieważ dysocjacja termiczna Li_2O zachodzi w znacznie wyższej temperaturze (33). Krzywa DTA L_cS_c pokazuje wyraźny efekt endotermiczny w 673°C przypisany topnieniu Li_2CO_3 i drugi słabszy w 912°C z powodu przemiany ortorombicznego SrO w formę heksagonalną [wartość w literaturze = 932°C] (37).

Wyniki DTA próbek zawierających węglan baru pokazane na rysunku 9 wskazują temperatury przemiany polimorficznej w heksagonalną w 802°C i z heksagonalnej do regularnej w 855°C (wartości w literaturze wynoszą odpowiednio ok. 806 i 963°C) (32). Przemiana

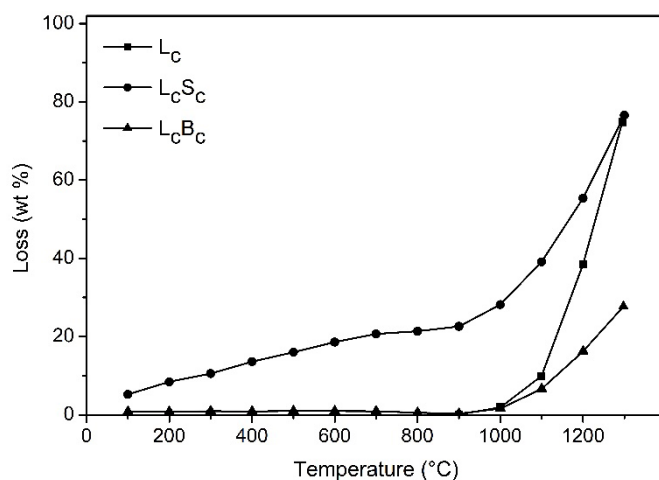


Rys. 6. Zawartość wolnego wapna w próbce wzorcowej R, próbkach domieszkowanych Li_2O [L_1R], $\text{Li}_2\text{O} + \text{SrO}$ [$\text{L}_1\text{S}_8\text{R}$] i $\text{Li}_2\text{O} + \text{BaO}$ [$\text{L}_1\text{B}_8\text{R}$]

Fig. 6. Free lime content of the reference sample R, the samples doped with Li_2O [L_1R], $\text{Li}_2\text{O} + \text{SrO}$ [$\text{L}_1\text{S}_8\text{R}$], and $\text{Li}_2\text{O} + \text{BaO}$ [$\text{L}_1\text{B}_8\text{R}$]

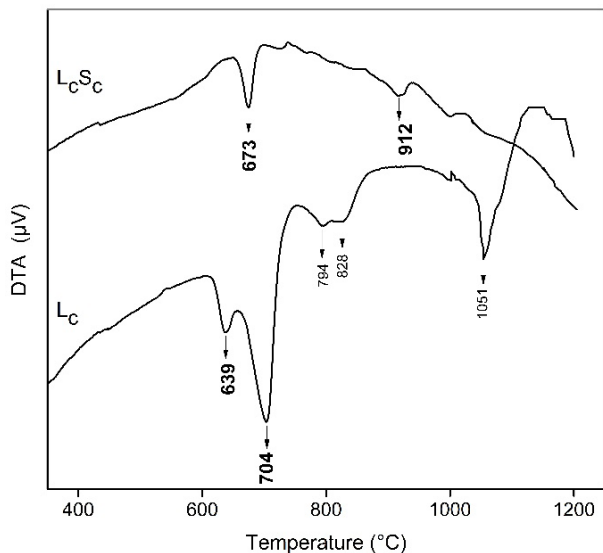
B_c]. The decomposition of the carbonates in this system is rather a complex process which include the evaporation of the oxides, the dissolution of the oxides and CO_2 in the carbonate phases during heating, and the adsorption of CO_2 by the oxides (34). The decrease in the mass loss at higher CO_2 pressure is cited in the literature (26).-

In absence of a melt, the rate of the decomposition reaction of barium and strontium carbonate is controlled by the chemical reaction at the surface of carbonate core, the equilibrium temperature being a function of the partial pressure of CO_2 , by the transport of CO_2 gas from the carbonate-oxide interface through the oxide layer out to the surrounding atmosphere and in the gas phase, as well as by the transport of heat from the surrounding to the carbonate-oxide interface through the oxide layer (32, 35). In the presence of liquid melt, the transport of CO_2 through the liquid layer out to the surrounding oxide layer is additionally considered.



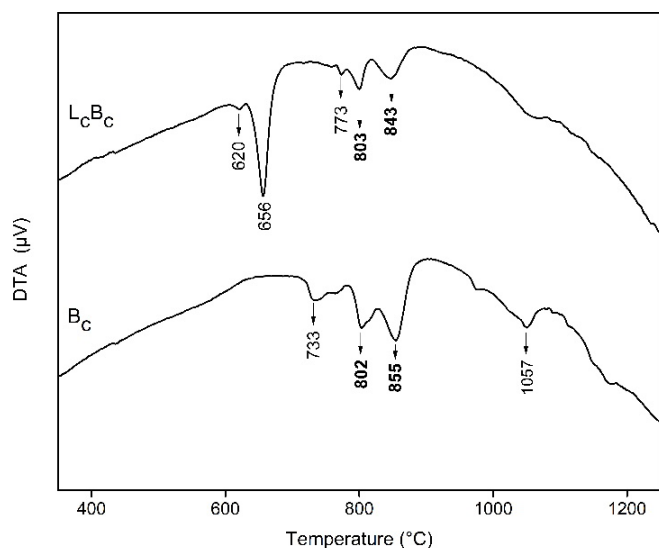
Rys. 7. Krzywe TGA węglanów: Li_2CO_3 [L_c], $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SrCO}_3$ [L_cS_c] oraz $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{BaCO}_3$ [L_cB_c]

Fig. 7. The TGA curve of Li_2CO_3 [L_c], $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SrCO}_3$ [L_cS_c] and $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{BaCO}_3$ [L_cB_c]



Rys. 8. Krzywe DTA Li_2CO_3 [L_c] i $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SrCO}_3$ [L_cS_c]

Fig. 8. DTA curves of Li_2CO_3 [L_c] and $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SrCO}_3$ [L_cS_c]



Rys. 9. Krzywe TGA $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{BaCO}_3$ [L_cB_c]

Fig. 9. The TGA curve of $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{BaCO}_3$ [L_cB_c]

polimorficzna węglanu baru zachodzi w temperaturach poniżej temperatury rozkładu. Efekt endotermiczny w 1057°C jest związany z punktem eutektycznym węglanu baru-tlenek baru.

W obecności litu [próbka L_cB_c], silny efekt endotermiczny jest spowodowany topieniem Li_2CO_3 w 656°C, słabsze efekty endotermiczne dotyczą przemian polimorficznych BaCO_3 , a ten przy 855°C ulega przesunięciu do 843°C. Węglanu baru tworzy stałe roztwory międzywęzłowe z węglanem litu (26). Różna struktura krystaliczna między L_c [jednoskośny] a B_c [ortorombowy], ich promienie jonowe [Li^+ 59 pm, Ba^{2+} 136 pm] i ich różne wartościowości nie pozwalają na tworzenie stałego roztworu substytucyjnego. Sugeruje się, że występują rozcieńczone roztwory międzywęzłowe litu i BaCO_3 .

Free lime

The effect of dopants on the free lime content of the belite phase in the temperature range of 800-1300°C is illustrated in Fig. 6.

The figure shows a decrease of the free lime with temperature indicating the completion of the reactions. The reference curve is lowered through doping with Li_2O in the L_1R sample and the early reduction of the curve is more effective in the L_1S_8R and the L_1B_8R samples.

3.2. Thermal analysis of the carbonates

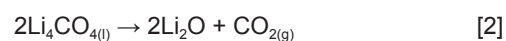
TGA analysis

The TGA curves of the pure carbonate salts and their mixes help to understand their effects on the thermal behavior of each other and in the system containing the reactant mixes of belite. The results obtained are given in Fig. 7. The mass loss of L_c takes place around 900°C. Follow a vertical rise up to 1300°C and reach a value of ~76%. Lithium carbonate has been reported to lose approximately 60% of its mass during decarbonation (36). The higher loss recorded is explained by the release of Li_2O into the gaseous state at high temperature (34).

The behavior of the binary carbonate mix of lithium and strontium L_cS_c approaches that of the lithium salt and reaches the same end value of ~76% at 1300°C. Strontium carbonate loses mass over a broad range of temperature beginning below the polymorphic transition (17, 18). A continuous loss of ~27% which is near the theoretical CO_2 [~30%], occurs from room temperature to 900°C followed by an accelerated release to 1300°C. The remaining loss of ~49% originates from Li_2CO_3 , which decomposition is depressed by SrCO_3 with a consequent stabilization of the melt. The TGA diagram of the L_cB_c mix undergoes a first loss of ~5% at 1100°C and reaches ~25% at 1300°C. This loss is slightly higher than that of the decarbonation of the pure BaCO_3 salt [~22%] and is far from that of the pure L_c which should be around 60%. It indicates a stronger depression of the decomposition of lithium carbonate by barium carbonate compared to the effect of strontium carbonate and a consequent stronger stabilization of the melt.

DTA analysis

The DTA curves of L_c and L_cS_c are illustrated in Fig. 8. Two endotherms are detected in the figure: a small one at 639°C, and a second stronger peak at 704°C. The decomposition of Li_2CO_3 is suggested to follow two steps according to equations 1 and 2 (34). It includes its melting which precedes the dissociation, the dissolution of Li_2O and CO_2 in Li_2CO_3 and the adsorption of CO_2 in Li_2O .



The high mass loss value measured compared to the theoretical CO_2 loss of 59.6% is due to the evaporation of Li_2O . The peak found at 1051°C is probably due to a rearrangement of the final Li_2O granules obtained after sintering the particles, as the disso-

4. Wnioski

1. 1. Węglany strontu i barododane do mieszaniny reakcyjnej belitu, z odpowiednimi tlenkami jako domieszkami, hamują termiczny rozkład węglanu litu do Li_2O ze względu na ciśnienie parcjalne CO_2 i w konsekwencji stabilizują stopiony materiał.
2. 2. Zestaw surowcowy złożony z kalcytu i kwarcu domieszkowany 1% Li_2O i 8% tlenku strontu prażony przez 1,5 godziny w temperaturze 1200°C daje w efekcie produkt złożony w ok. 39% z fazy β i w ok. 37% z fazy γ . Domieszkowanie tej samej mieszanki 1% Li_2O + 8% tlenku baru prowadzi do odmian α' - 20%, β - 8% oraz γ - 52%.
3. 3. Konieczne są dalsze badania, aby lepiej poznać rolę ciśnienia parcjalnego CO_2 faz węglanowych i konsekwentnej stabilizacji fazy ciekłej w tworzeniu się różnych odmian polimorficznych belitu.

Literatura / References

1. A. K. Chatterjee, High belite cements-Present status and future technological options: Part I. *Cem. Concr. Res.* **26**(8), 1213-1225 (1996); [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00099-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00099-3).
2. A. Guerrero, S. Goñi, I. Campillo, A. Moragues, Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameters. *Envir. Sci. Techn.* **38**(11), 3209-3213 (2004); <https://doi.org/10.1021/es0351589>.
3. C. Xin, C. Jun, L. Lingchao, L. Futian, T. Bing, Study of Ba-bearing calcium sulfoaluminate minerals and cement. *Cem. Concr. Res.* **30**(1), 77-81 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00204-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00204-5).
4. F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions. *Cem. Concr. Res.* **31**(12), 1881-1886 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00649-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00649-4).
5. M. A. Bouzidi, A. Tahakourt, N. Bouzidi, D. Merabet, Synthesis and characterization of belite cement with high hydraulic reactivity and low environmental impact. *Arab. J. Sci. Eng.* **39**, 8659-8668 (2014); <https://doi.org/10.1007/s13369-014-1471-2>.
6. A. Zezulová, T. Staněk, T. Opravil, The influence of barium compounds on the formation of portland cement clinker. *Mater. Sci. Forum*, **851**, 116-121 (2016). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.851.116>.
7. A. Gies, D. Knöfel, Influence of alkalis on the composition of belite-rich cement clinkers and the technological properties of the resulting cements. *Cem. Concr. Res.* **16**(3), 411-422 (1986); [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90117-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90117-1).
8. M. Y. Benarchid, A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, J. Rogez, R. Castanet, Elaboration and thermal study of iron-phosphorus-substituted dicalcium silicate phase. *Cem. Concr. Res.* **34**(10), 1873-1879 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.030>.
9. J. Stark, A. Muller, R. Seydel, K. Jost, Conditions of the existence of hydraulically active belite cement. *Proc. 8th ICCR Rio de Janeiro, Brazil*, **2**, 306-309 (1986).
10. Y. Zhao, L. Lu, S. Wang, C. Gong, L. Lu, Dicalcium silicates doped with strontia, sodium oxide and potassia. *Adv. Cem. Res.* **27**(6), 311-320 (2015); <https://doi.org/10.1680/adcr.14.00011>.
11. C. Xin, Strontium-barium cement calcination composite mineralizer. CN101575180B. <https://patents.google.com/patent/CN101575180B/en> (2009).

ciation of Li_2O occurs at much higher temperature (33). The DTA curve of L_cS_c shows one clear endotherm at 673°C assigned to the melting of Li_2CO_3 and a second weaker one at 912°C due to the transformation of the orthorhombic SrO to the hexagonal form [literature value= 932°C] (37).

The DTA results of the barium carbonate-bearing samples shown in Fig. 9 indicate the transformation temperatures of the orthorhombic polymorph to the hexagonal form at 802°C , and the hexagonal to cubic at 855°C (the literature values are ~ 806 and 963°C respectively) (32). The polymorphic transformation of barium carbonate occurs at temperatures below the decomposition temperature. The endotherm observed at 1057°C is assigned to the eutectic point of barium carbonate-barium oxide.

In presence of lithium [sample L_cB_c], a strong endotherm reflects the melting of Li_2CO_3 at 656°C , the transformation endotherms of BaCO_3 polymorphs weaken, and that at 855°C lowers to 843°C . Barium carbonate forms interstitial solid solution with lithium carbonate (26); the different crystal structure between L_c [monoclinic] and B_c [orthorhombic], their ionic radii [Li^+ 59 pm, Ba^{2+} 136 pm] and their valencies do not allow substitutional solid solution. It is suggested that diluted interstitial solutions of lithium and BaCO_3 takes place.

4. Conclusions

1. The strontium or barium carbonates used to provide the reactant mix of belite, with the respective oxides as dopants, depress the thermal decomposition of lithium carbonate to Li_2O due to the CO_2 partial pressure and consequently stabilize the melt.
2. The belite polymorphs obtained from burning calcite and quartz for 1.5 hours at 1200°C doped with 1% Li_2O and 8% strontium oxide contain ~39% β and 37% γ forms. Doping the same mixture with 1% Li_2O + 8% barium oxide leads to 20% α' -, 8% β - and 52% γ polymorphs.
3. Further studies are needed to have a closer view to the role of CO_2 partial pressure of the carbonate phases and the consequent stabilization of the melt, on the formation of the different belite polymorphs.

12. S. Udagawa, K. Urabe, T. Iano, Stabilization mechanism and polymorphism of Ca_2SiO_4 . Review of the 34th General Meeting. Cement Association of Japan, Tokyo, 37-39 (1980).
13. K. Suzuki, G. Yamaguchi, A Structural Study on α' - Ca_2SiO_4 . Proc. 5th ISCC Tokyo, **1**, 67-73 (1968).
14. V. V. Timashev, The Kinetics of Clinker Formation The Structure and Composition of Clinker and its Phases. Proc. 7th ICCS Paris, **1**, 1-19 (1980).
15. K. Fukuda, I. Maki, S. Ito, Thermal Hysteresis for the α' L β Transformations in Strontium Oxide Doped Dicalcium Silicates. J. Am. Cer. Soc. **79**(11), 2969-2970 (1996); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08735.x>.
16. K. Fukuda, I. Maki, S. Ito, S. Ikeda, Structure Change in Strontium Oxide Doped Dicalcium Silicates. J. Am. Cer. Soc. **79**(10), 2577-2581 (1996). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb09018.x>
17. C. M. Earnest, E. T. Miller, An assessment of barium and strontium carbonates as temperature and enthalpy standards. J. Therm. Anal. Calor. **130**, 2277-2282 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6539-2>.
18. E.L. Charsley, C.M. Earnest, P.K. Gallagher, M.J. Richardson, Preliminary round-robin studies on the ICTAC certified reference materials for DTA: barium carbonate and strontium carbonate. J. Therm. Anal. Calor. **40**(3), 1415-1422 (1993); <https://doi.org/10.1007/bf02546905>.
19. J. Zhang, C. Gong, S. Wang, L. Lu, X. Cheng, Effect of strontium oxide on the formation mechanism of dicalcium silicate with barium oxide and sulfur trioxide. Adv. Cem. Res. **27**(7), 381-387 (2015); <https://doi.org/10.1680/adcr.14.00021>
20. <https://digitalfire.com/oxide/li2o>.
21. J. I. Bhatti, Role of minor elements in cement manufacture and use; Portland Cement Association, Research and Development Bulletin RD109T. Skokie, Illinois, USA (1995).
22. W. Somlar, P. Choeycharoen, A. Wannagon, Characterization of alumina crucible made from aluminum industrial waste. J. Am. Cer. Soc. **56**(2), 771-779 (2020); <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00395-7>.
23. M. P. Javellana, I. Jawed, Extraction of free lime in portland cement and clinker by ethylene glycol. Cem. Concr. Res. **12**(3), 399-403 (1982). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(82\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(82)90088-6).
24. L. Kriskova, Y. Pontikes, F. Zhang, Ö. Cizer, P.T. Jones, K. Van Balen, B. Blanpain, Influence of mechanical and chemical activation on the hydraulic properties of gamma dicalcium silicate. Cem. Concr. Res. **55**, 59-68 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.10.004>.
25. I. P. Saraswat, V. K. Mathur, S. C. Ahluwalia, Effect of alkaline earth metal dopants on the thermal decomposition of the CaCO_3 - SiO_2 system. Part I. Thermochim. Acta **87**, 37-45 (1985); [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85319-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85319-3).
26. P. Pasierb, R. Gajerski, S. Komornicki, M. Rękas, Structural properties and thermal behavior of Li_2CO_3 - BaCO_3 system by DTA, TG and XRD measurements. J. Therm. Anal. Calor. **65**(2), 457-466 (2001); <https://doi.org/10.1023/a:1017929103300>.
27. P. Pasierb, R. Gajerski, M. Rokita, M. Rekas, Studies on the binary system Li_2CO_3 - BaCO_3 . Phys. B **304**(1-4), 463-476 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00502-6](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00502-6)
28. L. Ahamad, S. K. Rakshit, S. C. Parida, Y. P. Naik, G. A. Rama Rao, S. G. Kulkarni, S.G. Singh, S. C. Gadkari, Solid-state synthesis and heat capacity measurements of ceramic compounds LiAlSiO_4 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$, and $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. J. Therm. Anal. Calor. **112**(1), 17-23 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2691-x>.
29. S. Licht, Stabilization of STEP electrolyses in lithium-free molten carbonates (2012). <https://arxiv.org/abs/1209.3512>
30. I. P. Saraswat, V. K. Mathur, S. C. Ahluwalia, Thermal studies of the CaCO_3 : SiO_2 (2:1) system containing lithium as dopant. Thermochim. Acta **97**, 313-320 (1986); [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)87033-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)87033-2).
31. K. Kolovos, S. Tsivilis, G. Kakali, The effect of foreign ions on the reactivity of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system: Part II: Cations. Cem. Concr. Res. **32**(3), 463-469 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00705-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00705-0).
32. I. Arvanitidis, Du. Siche, S. Seetharaman, A study of the thermal decomposition of BaCO_3 . Metal. Mater. Trans. B **27**, 409-416 (1996); <https://doi.org/10.1007/BF02914905>
33. M. G. Ktalkherman, V. A. Emelkin, B. A. Pozdnyakov, Production of lithium oxide by decomposition lithium carbonate in the flow of a heat carrier. Theor. Found. Chem. Eng. **43**(1), 88-93 (2009); <https://doi.org/10.1134/S0040579509010114>.
34. L. Shi, T. Qu, D. Liu, Y. Deng, B. Yang, Y. Dai, Process of thermal decomposition of lithium carbonate. Mater. Proc. Fund. 107-116 (2020); https://doi.org/10.1007/978-3-030-36556-1_10.
35. I. Arvanitidis, Du. Sichen, S. Seetharaman, H. Y. Sohn, The intrinsic thermal decomposition kinetics of SrCO_3 by a nonisothermal technique. Metal. Mater. Trans. B **28**, 1063-1068 (1997); <https://doi.org/10.1007/s11663-997-0060-0>.
36. <https://digitalfire.com/material/barium+carbonate>
37. P. Ptáček, E. Bartoničková, J. Švec, T. Opravil, F. Šoukal, F. Frajkorová, The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO_3 polymorphs. Ceram. Int. **41**(1), 115-126 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.043>