

Efecto del ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ en el proceso de clinkerización. Parte I. Reacciones de clinkerización y composición de los clínkeres

Effect of ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ on clinkerization process. Part I. Clinkerization reactions and clinker composition

I. García-Díaz^(*), F. Puertas^(*), M. F. Gazulla^(**), M. P. Gómez^(**) y M. Palacios^(*)

Recepción/Received: 20-V-07
Aceptación/Accepted: 7-X-07
Publicado online/Online publishing: 1-XII-08

RESUMEN

El empleo de residuos cerámicos como materia prima alternativa en la fabricación del crudo de cemento Portland, aumenta el contenido de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ en el clinker. Estos elementos se encuentran en la capa esmaltada de los residuos cerámicos incorporados al crudo. Por ello el presente trabajo de investigación aborda el estudio del efecto que tiene la adición en el crudo de contenidos del 0,5 y 2% de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ de manera individual y conjunta en los procesos de clinkerización, en la distribución y morfología de las fases mineralógicas del clinker.

Los resultados obtenidos han demostrado que el ZnO y ZrO₂ permanecen fijados en el clinker, sin embargo el B₂O₃ se volatiliza parcialmente. El ZnO actúa como fundente, mientras que el ZrO₂ y el B₂O₃ no aumentan el contenido de fase fundida. La adición de estos óxidos al crudo modifica el contenido de las principales fases mineralógicas del clinker. El ZnO disminuye los contenidos de C₃S y C₃A, el ZrO₂ disminuye marcadamente la fase ferrítica y el B₂O₃ estabiliza el C₂S. En los clínkeres obtenidos a partir de la adición del 2% de ZnO y ZrO₂ se identifica la presencia de nuevas fases mineralógicas, 3CaO·ZnO·2Al₂O₃, y CaZrO₃.

Palabras clave: clinker, composición mineralógica, ZnO, ZrO₂, B₂O₃.

SUMMARY

The use of clay-based product waste as an alternative prime material in Portland cement raw mixes raises the ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ content in the clinker. These compounds are found in the enamelled surface of the tile added to the raw mix. The present study explores the effect of adding 0.5 and 2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ to the raw mix, separately and jointly, on clinkerization and the distribution and morphology of the mineral phases in the clinker.

The findings showed that while ZnO and ZrO₂ are fixed in the clinker, B₂O₃ is partially volatilized. Zinc oxide acted as a flux, while neither ZrO₂ nor B₂O₃ increased the molten phase. The addition of the oxides to the raw mix changed the content of the main mineral phases in the clinker. Zinc oxide lowered the C₃S and C₃A contents, ZrO₂ reduced the ferritic phase and B₂O₃ stabilized C₂S. New mineral phases, namely 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ and CaZrO₃, were identified in the clinkers obtained when 2% ZnO and ZrO₂ were added to the raw mix.

Keywords: clinker, mineral composition, ZnO, ZrO₂, B₂O₃.

^(*) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC) (Madrid, España).

^(**) Instituto de Tecnología Cerámica. Universidad Jaume I (Castellón, España).

1. INTRODUCCIÓN

Debido al impacto medioambiental y al elevado consumo energético de la industria cementera actual existe un interés creciente en la utilización de residuos y subproductos industriales como sustitutos parciales de los combustibles y de las materias primas del crudo en la fabricación del clinker de cemento Portland.

Una de las implicaciones de la utilización de estos materiales alternativos es la incorporación en la composición del crudo de una mayor variedad y cantidad de componentes minoritarios. Estos componentes minoritarios influyen en los procesos reactivos, en las fases mineralógicas del clinker y en las propiedades finales del cemento. Asimismo durante las reacciones de clinkerización los componentes minoritarios pueden actuar disminuyendo la temperatura de formación de la fase líquida y aumentando su contenido comportándose dichos componentes como fundentes, alterando la viscosidad y la tensión superficial del fundido, afectando ambas propiedades, a la velocidad de las reacciones actuando éstos como mineralizadores y al crecimiento y morfología de los cristales (1, 2). Los componentes minoritarios pueden quedar fijados en una proporción limitada en las fases mineralógicas del clinker. La mayor proporción de estos componentes minoritarios está concentrada en los aluminatos (aproximadamente el 12-13% en peso) y los aluminoferritos (entre el 10-11% en peso) (3). Como consecuencia de la fijación de estos componentes minoritarios en las fases mineralógicas del clinker las propiedades y características finales del cemento pueden modificarse, fundamentalmente en los tiempos de fraguado y en el desarrollo de las resistencias mecánicas.

En diferentes estudios (4, 5) se ha demostrado que determinados residuos cerámicos son aptos para ser incorporados como materia prima alternativa al crudo de cemento Portland. Estos crudos presentan una reactividad y aptitud a la cocción igual o ligeramente superior a la de un crudo de cemento convencional. Sin embargo, el análisis químico de los clínkeres muestra contenidos en ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ superiores al de un clinker convencional, ello es debido a la capa esmaltada de las baldosas cerámicas que forman dichos residuos.

A través de diferentes estudios (2, 6) se conoce que el ZnO mejora la aptitud a la cocción de los crudos y acelera las reacciones de clinkerización, pudiendo actuar como mineralizador y como fundente. Guangliang *et al.* (7) observaron que la adición de 1,5% de ZnO en el crudo disminuye la energía de clinkerización de 124 a 52 kJ/mol. Estos datos están de acuerdo con los resultados obtenidos por Kakali *et al.* (2, 6, 8) quienes investigaron el efecto de la adición ZnO en crudos de cemento, con-

1. INTRODUCTION

Concerns around the environmental impact of and energy consumption by the cement industry have heightened interest in the use of industrial waste and by-products as partial substitutes for fuel and raw mix prime materials in Portland cement manufacture.

One of the consequences of the use of such alternative materials is the presence in raw mix composition of a wider variety and larger amount of minority components. Such minority components affect reactive processes, the mineral phases of the clinker and cement properties. Similarly, during clinkerization reactions the minority components may act as fluxes, lowering the temperature at which the molten phase forms and increasing its content, or as mineralizers, altering the viscosity and surface tension of the molten mass as well as crystal growth and morphology (1, 2). Part of the minority components may be fixed in the mineral phases of the clinker. The highest proportion of these minority components is found in the aluminates (approximately 12-13% by weight) and aluminoferrites (10-11% by weight) (3). The fixation of these minority components in the mineral phases of the clinker may affect the properties of the end cement product, primarily setting times and the development of mechanical strength.

In different studies (4, 5) showed that the reactivity and burnability of certain Portland cement raw mixes containing fired clay-based product waste as alternative prime materials were the same as or even slightly greater than in conventional cement. A chemical analysis of these clinkers, however, revealed that their ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ contents were higher than in conventional clinker due to the layer of enamel on the ceramic tile included in such waste.

*Zinc oxide has been shown (2, 6) to enhance raw mix burnability, accelerate clinkerization reactions and act as both a mineralizer and a flux. Guangliang *et al.* (7) noted that the addition of 1.5% ZnO to the raw mix lessened clinkerization energy from 124 to 52 kJ/mol. These findings concur with results reported by Kakali *et al.* (2, 6, 8), who concluded from research on the effect of the addition of ZnO to cement raw mixes that 1.5% of the oxide lowered clinkerization temperature by around 50 °C,*

cluyendo que contenidos del 1,5% de este óxido reducen la temperatura de clinkerización unos 50 °C y contenidos entre 2-4% la reducen entre 100-150 °C. Estos autores estudiaron el efecto del ZnO en los procesos de hidratación, observando que su presencia en el cemento alarga los tiempos de fraguado, siendo este efecto menor si el ZnO está incorporado en las fases del clinker (9). De acuerdo a varios autores (10, 11) el ZnO se encuentra fijado fundamentalmente en la estructura de la fase alita y fase intersticial del clinker. Odler *et al.* (12) concluyeron que el silicato tricálcico es capaz de incorporar alrededor de un 4% de ZnO. Mientras Bolio-Arceo y Glasser (10) estudiaron la interacción ZnO-fases aluminato, observando la formación de las fases mineralógicas 6CaO·3ZnO·2Al₂O₃ y 3CaO·ZnO·2Al₂O₃. Algunos estudios calculan una relación de distribución de óxido de zinc en las fases del clinker (alita-belita-fase intersticial) en el orden de 3-1-15 (7).

Por el contrario, la bibliografía sobre el efecto del ZrO₂ en el proceso de clinkerización es escasa. Kakali *et al.* (13) observaron que la adición al crudo del 0,7-1,5% de ZrO₂ disminuye la viscosidad de la fase fundida lo que aumenta la velocidad de difusión en el fundido y como resultado la forma y el tamaño de los cristales del silicato tricálcico aumenta. La adición de este óxido en el crudo también influye en las propiedades finales del cemento, alargando los tiempos de fraguado. Asimismo, Kakali *et al.* (14) observaron que los morteros de cemento que contienen ZrO₂ presentan una menor resistencia a compresión a primeras edades, mientras que a los 28 días de hidratación los cementos experimentan un incremento en las resistencias mecánicas. Sin embargo, se desconoce cómo afecta la presencia de este óxido en el contenido y composición de las principales fases mineralógicas en el clinker.

Con respecto al B₂O₃, se conoce que la presencia de dicho óxido inhibe la formación del C₃S y favorece la estabilización del C₂S (15). Por lo tanto el óxido de boro actúa como mineralizador en los clínkeres belíticos, estabilizando formas polimórficas de alta temperatura del C₂S con mayor reactividad frente al agua (16, 19).

El presente estudio de investigación tiene como objeto, en su primera parte, estudiar el efecto de la presencia de los ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ de manera individualizada y conjunta en los procesos de clinkerización y en la composición mineralógica de los clínkeres obtenidos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los crudos

La preparación de los clínkeres se llevó a cabo a partir de reactivos químicos (CaCO₃ Panreac, gel de SiO₂ Merck,

*while 2-4% led to reductions of 100-150 °C. These authors studied the effect of ZnO in hydration processes and found that its presence in cement lengthened setting times, although this effect was less intense when the ZnO was included in clinker phases (9). According to several authors (10, 11), ZnO is fixed essentially in the alite and interstitial phases of the clinker. Odler *et al.* (12) concluded that tricalcium silicate can take up around 4% ZnO, while Bolio-Arceo and Glasser (10), who studied the interaction between ZnO and the aluminate phases, detected the formation of mineral phases 6CaO·3ZnO·2Al₂O₃ and 3CaO·ZnO·2Al₂O₃. Some studies (7) calculate the ratio of zinc oxide in the clinker phases (alite-belite-interstitial phase) to be 3-1-15.*

*By contrast, the literature contains scant information on the effect of ZrO₂ on clinkerization. Kakali *et al.* (13) observed that the addition of 0.7-1.5% of ZrO₂ reduced the viscosity of the molten phase, increasing the diffusion rate and consequently the shape and size of the tricalcium silicate crystals. Adding this oxide to the raw mix also affects cement properties, lengthening setting times. Kakali *et al.* (14) likewise noted that while compressive strength was lower in early age cement mortars containing ZrO₂, it increased after 28 days of hydration. Exactly how the presence of this oxide affects the content and composition of the main mineral phases in clinker has yet to be described, however.*

The presence of B₂O₃, in turn, is known to inhibit the formation of C₃S and favour C₂S stabilization (15). Boric oxide therefore acts as a mineralizer in belitic clinkers, stabilizing high temperature polymorphic forms of C₂S that are highly reactive with water (16, 19).

This first part of the present study aims to determine the effect of the separate and joint presence of ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ on clinkerization and the mineral composition of the clinkers obtained.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Raw mix preparation

The clinkers were prepared with chemical reagents (Panreac CaCO₃ and Fe₂O₃; Merck SiO₂ gel and Al₂O₃).

Al₂O₃ Merck, Fe₂O₃ Panreac). La dosificación de los crudos se realizó considerando que la composición mineralógica final de los clínkeres fuera: C₃S 65%, C₂S 15%, C₃A 10% y C₄AF 10%. Sobre los crudos obtenidos se adicionaron porcentajes de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ entre 0-2% en peso. Las composiciones preparadas se muestran en la Tabla 1.

Raw mix dosage was calculated to obtain a clinker with the following mineral composition: 65% C₃S, 15% C₂S, 10% C₃A, 10% C₄AF. From 0 to 2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ was added to the raw mix. The compositions are given in Table 1.

Tabla 1 / Table 1
Composición de los crudos preparados.
Raw mix composition.

Muestra / Sample	ZnO (%)	ZrO₂ (%)	B₂O₃ (%)
Cl-0 Referencia/Reference	-----	-----	-----
Cl-1 ZnO (0,5%)	0,5	-----	-----
Cl-2 ZnO (2,0%)	2,0	-----	-----
Cl-3 ZrO ₂ (0,5%)	-----	0,5	-----
Cl-4 ZrO ₂ (2,0%)	-----	2,0	-----
Cl-5 B ₂ O ₃ (0,5%)	-----	-----	0,5
Cl-6 B ₂ O ₃ (2,0%)	-----	-----	2,0
Cl-7 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ (0,5%)	0,5	0,5	0,5
Cl-8 ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ (2,0%)	2,0	2,0	2,0

Para la preparación de los crudos se utilizó la siguiente metodología: inicialmente las materias primas fueron secadas a 100 °C. Una vez pesados y mezclados los reactivos, se homogeneizaron en una tórbula durante una hora y posteriormente en suspensión líquida con etanol en un mortero de ágata durante 30 minutos. El exceso de etanol se eliminó calentando con lámpara de infrarrojos. Para cada uno de los crudos se prepararon pastillas de alrededor de 4 g y 3 cm de diámetro, que fueron clinkeizadas a la temperatura de 1450 °C. El tiempo de permanencia de las muestras a esta temperatura fue de 30 min. Las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Los clínkeres obtenidos se molieron en un mortero de ágata hasta que el tamaño de partícula fue inferior a 40 µm; obteniéndose así clínkeres con una superficie específica BET de alrededor de 350 m²/kg.

2.2. Ensayos realizados

Sobre el crudo:

- a) Se realizó un estudio por Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG). Para ello se empleó un analizador térmico STA 409. Se emplearon 250 mg de crudo, con una velocidad de calentamiento de 4 °C/min, alcanzando una temperatura máxima de 1500 °C. La velocidad de enfriamiento fue de 10 °C/min.

The method used to prepare the raw mixes was as follows: the prime materials were first dried at 100 °C. The reagents were weighed and blended in a turbula and then suspended in ethanol in an agate mortar for 30 minutes. The excess ethanol was removed by heating the mix under an infrared lamp. Tablets weighing around 4 g each and measuring 3 cm in diameter were prepared from each raw mix and then clinkerized at 1450 °C for 30 minutes, after which they were cooled at laboratory temperature. The resulting clinkers were ground in an agate mortar to a particle size of 40 µm to a Blaine fineness of around 350 m²/kg.

2.2. Tests conducted

Raw mix:

- a) *Differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA/TG) conducted with an STA 409 thermal analyzer. Mix samples weighing 250 mg were heated at a rate of 4 °C/min to a maximum temperature of 1500 °C. The cooling rate was 10 °C/min.*

Sobre los clínkeres obtenidos se realizaron los siguientes ensayos:

- a) Análisis químico de los clínkeres, determinando los elementos: Si, Al, Fe, Na, K, Ca, Mg, Ti, Mn, P, S y Zr utilizando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (FRX) modelo PW 2400 de la firma PANALYTICAL. La determinación de Zn y B se realizó mediante espectrometría óptica de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), utilizando un espectrómetro de emisión atómica, modelo Direct Reading Echelle de la firma LEEMAN LABS INC.
- b) Determinación de la cal libre de acuerdo a la norma UNE 80-24386.
- c) Análisis mineralógico cuantitativo por DRX. Para ello se empleó un difractómetro Bruker Theta-Theta modelo D8 Advance, las muestras fueron molturadas hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 40 µm. El registro se realizó en el intervalo 2θ comprendido entre 5° y 70°. Se llevó a cabo un análisis cuantitativo mediante el método Rietveld, utilizando el programa TOPAS.
- d) Análisis morfológico por microscopía óptica de luz reflejada. Se empleó un microscopio marca Nikon eclipse ME 600. Los clínkeres se embutieron en resina epoxi, se cortaron y se pulieron.
- e) Muestras seleccionadas se analizaron por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, con un equipo de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX). Las muestras se observaron a vacío y metalizadas con una capa de carbono.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras el estudio de los crudos y clínkeres a través de los diferentes ensayos y técnicas de caracterización.

3.1. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG)

En la Figura 1 se muestran las curvas de ATD (1100°-1400 °C) obtenidas durante la etapa de enfriamiento del crudo de referencia y los crudos con adición del 2% de ZnO, ZrO₂, B₂O₃.

En estas curvas se observa un conjunto de señales exotérmicas en el rango térmico de 1100-1360 °C, asignadas a la cristalización de diferentes fundidos. En el crudo de

The following tests were conducted on the clinker obtained:

- a) *Chemical analysis to determine the component elements: Si, Al, Fe, Na, K, Ca, Mg, Ti, Mn, P, S and Zr, with a PANALYTICAL PW 2400 wavelength-scattering X-ray fluorescence (XRF) spectrometer. Zn and B were determined via inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) using a LEEMAN LABS INC. Direct Reading Echelle atomic emission spectrometer.*
- b) *Determination of the free lime as described in Spanish standard UNE 80-24386.*
- c) *XRD quantitative mineralogical analysis using a Bruker Theta Theta D8 Advance diffractometer. Samples were ground to a particle size of under 40 µm. Readings were taken at 2θ diffraction angles ranging from 5° to 70°. Rietveld quantitative analysis was conducted with TOPAS software.*
- d) *Morphological analysis under a Nikon Eclipse ME600 reflected light microscope, for which the clinker was packed in epoxy resin, sliced and polished.*
- e) *Selected samples were analyzed with field emission scanning electron microscopy on an energy dispersion X-ray (EDX) microanalysis facility. The samples were vacuum annealed and carbon coated for examination.*

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results of the foregoing characterization trials and techniques on raw mixes and clinkers are presented below.

3.1. Differential Thermal (DTA) and Thermogravimetric (TG) Analyses

Figure 1 shows the DTA curves (1100°-1400 °C) obtained during the cooling period for the reference mix and the mixes with 2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃.

These curves contain a series of exothermal signals in the 1100-1360 °C range, allocated to flux crystallization. The reference curve has two signals, a higher intensity peak

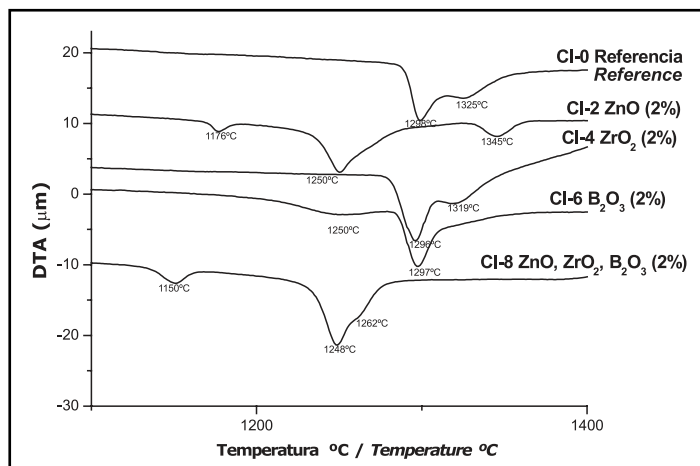


Figura 1. Curvas de ATD de enfriamiento.

Figure 1. DTA cooling curves.

referencia se observan dos señales, una de menor intensidad a 1325 °C y otra más intensa a 1298 °C. Estas dos señales son debidas, básicamente, a la cristalización de fundidos formados en el sistema cuaternario CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃, siendo la señal de mayor intensidad la que se da entre C₃S-C₂S-C₃A-C₄AF (20). La curva de ATD del crudo con adición de ZnO presenta tres señales exotérmicas, dos de baja intensidad a 1345 °C y 1176 °C y otra muy intensa a 1250 °C. La presencia de esta fase líquida a temperaturas inferiores a la del crudo de referencia está mostrando el efecto fundente de este óxido. Este mismo efecto se observa en la composición con mezcla de los tres óxidos (CI-8), confirmando nuevamente el carácter fundente del ZnO. Las señales exotérmicas a 1150 °C en el crudo (CI-2) y a 1176 °C (CI-8); así como la de 1345 °C en el crudo CI-2 (ZnO 2%), son debidas, muy probablemente, a la cristalización de diferentes fundidos en cuya composición está el Zn (21, 22).

Sin embargo, las curvas de ATD de los crudos con adición de ZrO₂ y B₂O₃ no presentan modificaciones significativas en las temperaturas de cristalización de los líquidos formados durante el calentamiento; siendo muy similares a las del crudo de referencia.

La temperatura de formación de la fase fundida, su contenido y propiedades son factores que afectan a la reactividad del crudo. Para conocer el contenido en fase fundida de los crudos se integraron todas las señales exotérmicas de las curvas de ATD de enfriamiento en el rango de temperatura de 1141°-1420 °C, calculándose las áreas correspondientes. En la Tabla 2 se muestran la relación entre el área obtenida en los crudos con los óxidos adicionados y el área del crudo de referencia.

Los resultados obtenidos muestran que el crudo obtenido a partir de la adición del 2% de ZnO tiene un contenido

at 1325 °C and a less intense signal at 1298 °C. Both reflect, essentially, the crystallization of the fluxes forming in the CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ quaternary system, with the higher peak appearing between C₃S-C₂S-C₃A-C₄AF (20). The DTA curve for the raw mix containing ZnO has three exothermal signals, two low intensity peaks at 1345 °C and 1176 °C, and a very intense signal at 1250 °C. The presence of a molten phase at temperatures lower than in the reference mix is an indication that this oxide acted as a flux. This role was confirmed by the observation of the same effect in clinker (CI-8), which contained all three oxides. The exothermal signals at 1150 °C and 1345 °C in the CI-2 mix and at 1176 °C in the CI-8 mix were very likely due to the crystallization of different molten phases containing Zn in their composition (21, 22).

The DTA curves for the raw mixes to which ZrO₂ and B₂O₃ were added showed no significant change in the crystallization temperatures of the molten phases formed during heating, and in fact were very similar to the reference mix curves.

The temperature at which the molten phase forms, along with its content and properties, affect raw mix reactivity. All the exothermal signals in the temperature range 1141°-1420 °C on the DTA cooling curves were integrated and the respective areas calculated to determine the molten phase content in the mixes. Table 2 shows the ratio between the area for the oxide-containing mixes and the reference mix.

The results showed that the molten phase content in the raw mix obtained when 2% ZnO was added was similar

en fase fundida similar al clinker de referencia, sin embargo la adición de ZrO₂ y B₂O₃ disminuye el contenido de esta fase fundida alrededor de un 15%. El crudo que incorpora un 2% de los tres óxidos (Cl-8) tiene un contenido en fase fundida ligeramente inferior al del crudo de referencia. Esta disminución puede ser debida al efecto negativo que ejercen el ZrO₂ y el B₂O₃.

to the content found for the reference clinker, whereas adding ZrO₂ and B₂O₃ lowered that content by around 15%. The raw mix containing 2% of all three oxides (Cl-8) had a slightly smaller molten phase content than the reference mix. This decline may have been due to the negative effect exerted by ZrO₂ and B₂O₃.

Tabla 2 / Table 2

Relación de áreas de las señales exotérmicas en el rango de temperatura de 1141^o-1420 °C en las curvas de ATD en el enfriamiento.
Ratio of the areas of exothermal signals on DTA cooling curves (temperature range 1141^o-1420 °C).

Muestra / Sample	Área _{muestra} / Área _{Ref.}
Cl 0-Referencia/Reference	1,0
Cl 2-ZnO (2%)	1,05
Cl 4-ZrO ₂ (2%)	0,89
Cl 6-B ₂ O ₃ (2%)	0,81
Cl 8-ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ (2%)	0,91

3.2. Análisis químico de los clínkeres

En la Tabla 3 se presentan los análisis químicos de los clínkeres obtenidos. Los resultados muestran que los contenidos en ZnO y ZrO₂ adicionados permanecen fijados en el clinker, concretamente en un 95 y 94,5%, respectivamente. Algunos autores (10, 18) indican que tiene lugar una ligera volatilización del ZnO adicionado en el crudo durante los procesos de clinkerización a altas temperaturas. Por otro lado, otros autores (2, 23, 24) indican que el ZnO y ZrO₂ son elementos de baja volatilidad y permanecen retenidos en el clinker. Barros *et al.* (25) explicaron que estas diferencias eran debidas, en gran medida, a la presencia de cloruros en los crudos y la formación de ZnCl₂, compuesto altamente volátil. Los resultados de diferentes publicaciones (8, 26) concluyen que la evaporación de algunos metales depende de la composición del crudo, de las condiciones de clinkerización, y de la atmósfera del horno. Los crudos preparados en el presente estudio se obtuvieron a partir de reactivos químicos

3.2. Chemical analysis of the clinkers

Table 3 shows the results of the chemical analysis of the clinkers obtained. According to these findings, 95% of the ZnO and 94.5% of the ZrO₂ contents remained fixed in the clinker. Some authors (10,18) have reported that the ZnO added to the mix volatilized slightly at high clinkerization temperatures. Others (2, 23, 24), by contrast, found that ZnO and ZrO₂ to be scantily volatile and were therefore retained in the clinker. Barros *et al.* (25) explained that these differences were largely due to the formation of highly volatile ZnCl₂ from the chlorides present in the raw mixes. Several papers (8, 26) maintain evaporation of some metals depends on mix composition, clinkerization conditions and the atmosphere in the kiln. The raw mixes prepared in the present study were obtained from very pure chemical reagents with no chlo-

Tabla 3 / Table 3

Análisis químico de los clínkeres obtenidos a 1450 °C.
Chemical composition of clinker obtained at 1450 °C.

Muestra / Sample	Ppc	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	ZnO ₂	ZrO ₂	B ₂ O ₃
Cl 0-Referencia/Reference	0,30	22,8	6,0	3,30	66,9	0,31	0,17	0,05	0,07	0,01	0,05	0,09	-----	-----	-----
Cl 1- ZnO (0,5%)	0,58	22,4	6,0	3,11	66,8	0,25	0,14	0,06	0,08	0,04	0,00	0,05	0,55	-----	-----
Cl 2- ZnO (2,0%)	0,85	22,2	5,7	3,10	66,0	0,29	0,19	0,06	0,07	-----	0,04	0,07	1,90	-----	-----
Cl 3- ZrO ₂ (0,5%)	0,43	22,5	5,9	3,12	66,9	0,23	0,14	0,06	0,07	-----	0,02	0,08	-----	0,59	-----
Cl 4- ZrO ₂ (2,0%)	1,43	22,4	6,0	3,12	65,1	0,31	0,15	0,02	0,04	0,01	0,02	<0,01	-----	1,89	-----
Cl 5- B ₂ O ₃ (0,5%)	0,61	22,4	6,0	3,15	67,5	0,29	0,16	0,07	0,08	-----	0,02	0,08	-----	-----	0,27
Cl 6- B ₂ O ₃ (2,0%)	0,68	22,9	5,9	3,13	66,9	0,29	0,16	0,06	0,07	0,01	0,01	0,07	-----	-----	0,58
Cl 7- ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ (0,5%)	0,44	22,5	5,9	3,13	66,5	0,01	0,16	0,06	0,07	-----	0,01	0,08	0,54	0,53	0,29
Cl 8- ZnO, ZrO ₂ , B ₂ O ₃ (2,0%)	0,52	20,9	5,9	3,01	63,9	0,30	0,25	0,02	0,04	0,01	0,01	<0,01	1,86	1,79	0,73

de alta pureza que no presentaban cloruros en su composición, de ahí su alta fijación en el clinker.

Un comportamiento distinto se observó en relación con el B_2O_3 . Los resultados obtenidos muestran que este óxido se volatiliza parcialmente, con unas pérdidas del 46% en el clinker CI-5 (0,5% B_2O_3) y del 71% en el clinker CI-6 (2% B_2O_3).

La adición conjunta de los tres óxidos en el crudo mantiene el mismo patrón descrito, con la fijación de los ZnO y ZrO_2 y la volatilización parcial del B_2O_3 . Sin embargo, hay que resaltar que el porcentaje de fijación de este último óxido aumenta con respecto a la composición que contiene el 2% de B_2O_3 ; lo que parece indicar que la presencia de los otros óxidos disminuye ligeramente la volatilización de este óxido.

3.3. CaO_{libre} de los clínkeres

El contenido en CaO_{libre} en los clínkeres es un indicador de la aptitud a la cocción de los crudos originales. Las diferencias en los crudos preparados se deben a los distintos contenidos de ZnO, ZrO_2 y B_2O_3 en los mismos. Un menor contenido en CaO_{libre} en estos clínkeres con respecto al de referencia está indicando un efecto positivo en la aptitud a la cocción debida al óxido adicionado. En la Figura 2 se muestra el contenido en CaO_{libre} en los diferentes clínkeres.

rides in their composition, which would explain their high retention rate in the clinker.

Boric oxide behaved differently. According to the findings, it volatilized partially, with losses of 46% in clinker CI-5 (0.5% B_2O_3) and 71% in clinker CI-6 (2.0% B_2O_3).

The joint addition of the three oxides to the mix followed the same pattern, with ZnO and ZrO_2 being fixed and B_2O_3 partially volatilizing. Nonetheless, the fact that the percentage of boric oxide retained was higher in this clinker than in the composition containing 2% B_2O_3 alone would appear to infer that the presence of the other two oxides curbed volatilization slightly.

3.3. CaO_{free} in the clinkers

The CaO_{free} content in the clinkers is an indicator of the burnability of the original raw mixes. The differences in the mixes prepared were due to the variations in their ZnO, ZrO_2 and B_2O_3 contents. A lower CaO_{free} content in these clinkers than in the reference is indicative of greater burnability thanks to the oxide added. The CaO_{free} content in the clinkers produced for this study is shown in Figure 2.

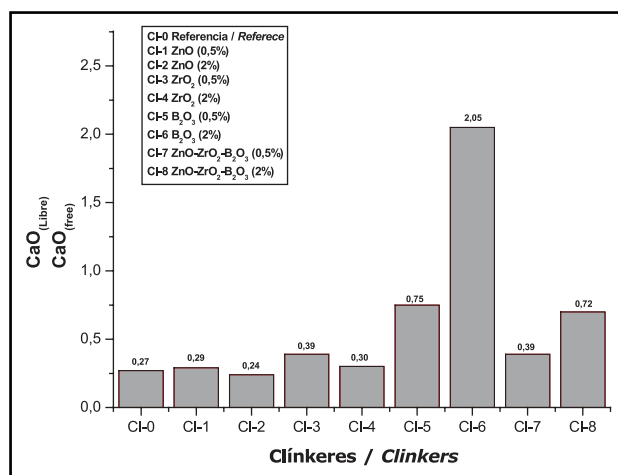


Figura 2. Contenido en CaO_{libre} .
Figure 2. CaO_{free} content.

Aquellos clínkeres obtenidos a partir de los crudos con adición del 0,5% y del 2% de ZnO y ZrO_2 (CI-1 hasta CI-4) presentan un contenido en CaO_{libre} similar al clinker de referencia. Estos resultados nos indican que estos óxidos en los contenidos adicionados al crudo no afecta negativamente a la velocidad de combinación de la cal y pre-

The clinkers obtained from raw mixes containing 0.5% and 2.0% ZnO and ZrO_2 (CI-1 through CI-4) had nearly the same CaO_{free} content as the reference clinker. In other words, the presence of these oxides had no adverse effect on the lime combination rate in the raw mix, which exhibited suitable burnability. Kolovos et al.

sentan una adecuada aptitud a la cocción. Así, Kolovos *et al.* (2) indican que la adición de un 1% de estos mismos óxidos a un crudo favorece la combinación de la cal y la aptitud a la cocción de los crudos. En este mismo sentido, otros autores apuntan también el efecto mineralizador del ZnO (26, 27).

Los clínkeres obtenidos a partir de la adición del 0,5% y del 2% de B₂O₃ presentan un contenido en CaO_{libre} muy elevado, concretamente ese contenido es un 178% y un 659%, respectivamente, superior al del clinker de referencia. Esto es debido al efecto inhibitorio que ejerce el B₂O₃ en la formación C₃S y a su capacidad estabilizadora del C₂S. Estando de acuerdo este comportamiento con lo obtenido por otros autores (2, 15).

La adición conjunta de los tres óxidos muestra que, la aptitud a la cocción de los crudos es adecuada, con valores de CaO_{libre} en torno al 0,4% y 0,7%. Hay que destacar el bajo valor de CaO_{libre} del clinker que contiene un 2% de los tres óxidos, ya que ese valor es un 65% inferior a la CaO_{libre} obtenida en el clinker Cl-6 (2,0% B₂O₃); mostrando el positivo efecto que tiene la presencia de los otros dos óxidos en el crudo en la combinación de cal; inhibiendo en parte el efecto desestabilizador del B₂O₃.

3.4. Análisis mineralógico y morfológico de los clínkeres

El análisis mineralógico de las muestras se llevó a cabo a través de Difracción de Rayos X. Se cuantificó el contenido de las fases mineralógicas del clinker aplicando el método de Rietveld. Los resultados obtenidos para cada una de las fases se presentan en la Figura 3; la suma de los contenidos de C₃A y C₄AF (fase intersticial cristalina) se muestran en la Figura 4. En los clínkeres obtenidos se realizó un estudio morfológico a través de microscopía óptica de luz reflejada. En la Figura 5 se presentan las micrografías que muestran el aspecto general del clinker de referencia y los clínkeres obtenidos a partir de la adición de los óxidos ZnO, ZrO₂ y B₂O₃.

En el clinker de referencia (Cl-0), los porcentajes de las fases de silicato tricálcico (60,7%) y ferrito (8,8%) son menores al contenido teórico esperado, C₃S (65%) y C₄AF (10%); por el contrario se observa que el contenido de silicato bicálcico (18,8%) es superior al teórico (15%). El porcentaje de la fase aluminato en el clinker coincide con el teórico.

En la Figura 5a se muestra el aspecto morfológico general del clinker de referencia. Las diferentes fases del clinker presentan una distribución homogénea. Los cristales de alita, fase mayoritaria en el clinker, tienen un tamaño heterogéneo, se observan zonas donde estos cristales

(2), for instance, observed that the addition of 1% of these same oxides favoured lime combination and raw mix burnability. Other authors (26, 27) also found ZnO to have a mineralizing effect.

The clinkers obtained from raw mixes containing 0.5% and 2% B₂O₃ had a very high CaO_{free} content: 178% and 659% higher, respectively, than in the reference clinker. This was due to the inhibitory effect exerted by the B₂O₃ on C₃S formation and its ability to stabilize C₂S. This behaviour concurs with other reports (2, 15).

Mix burnability was also found to be sufficient when 0.5 and 2% of the three oxides were added jointly, with CaO_{free} values of around 0.4% and 0.7%. The low CaO_{free} value in the clinker containing 2% of all three oxides, i.e., 65% lower than the CaO_{free} in clinker Cl-6 (2.0% B₂O₃), was proof that the other two oxides in the raw mix partially inhibited the destabilizing effect of B₂O₃, leading to a higher lime combination rate.

3.4. Mineralogical and morphological analysis

The samples were examined with X-Ray Diffraction techniques to determine their mineralogy. Clinker mineral phase content was quantified with the Rietveld method. The results obtained for each phase are shown in Figure 3 and the sum of the C₃A and C₄AF (crystalline interstitial phase) contents in Figure 4. Clinker morphology was studied under a reflected light optical microscope. The micrographs showing the general appearance of the reference clinker and the clinkers obtained when ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ were added to the mix are reproduced in Figure 5.

In the reference clinker (Cl-0) the percentages of the tricalcium silicate (60.7%) and ferrite (8.8%) phases were lower than expected (C₃S: 65% and C₄AF: 10%); at the same time the dicalcium silicate content, at 18.7%, was higher than the expected 15%. The percentage of the aluminate phase concurred with the theoretical value.

Figure 5a shows the general morphology of the reference clinker. Note the uniform distribution of the clinker phases. The size of the majority phase alite crystals varies, being much smaller (5-20 μm) in some areas than in

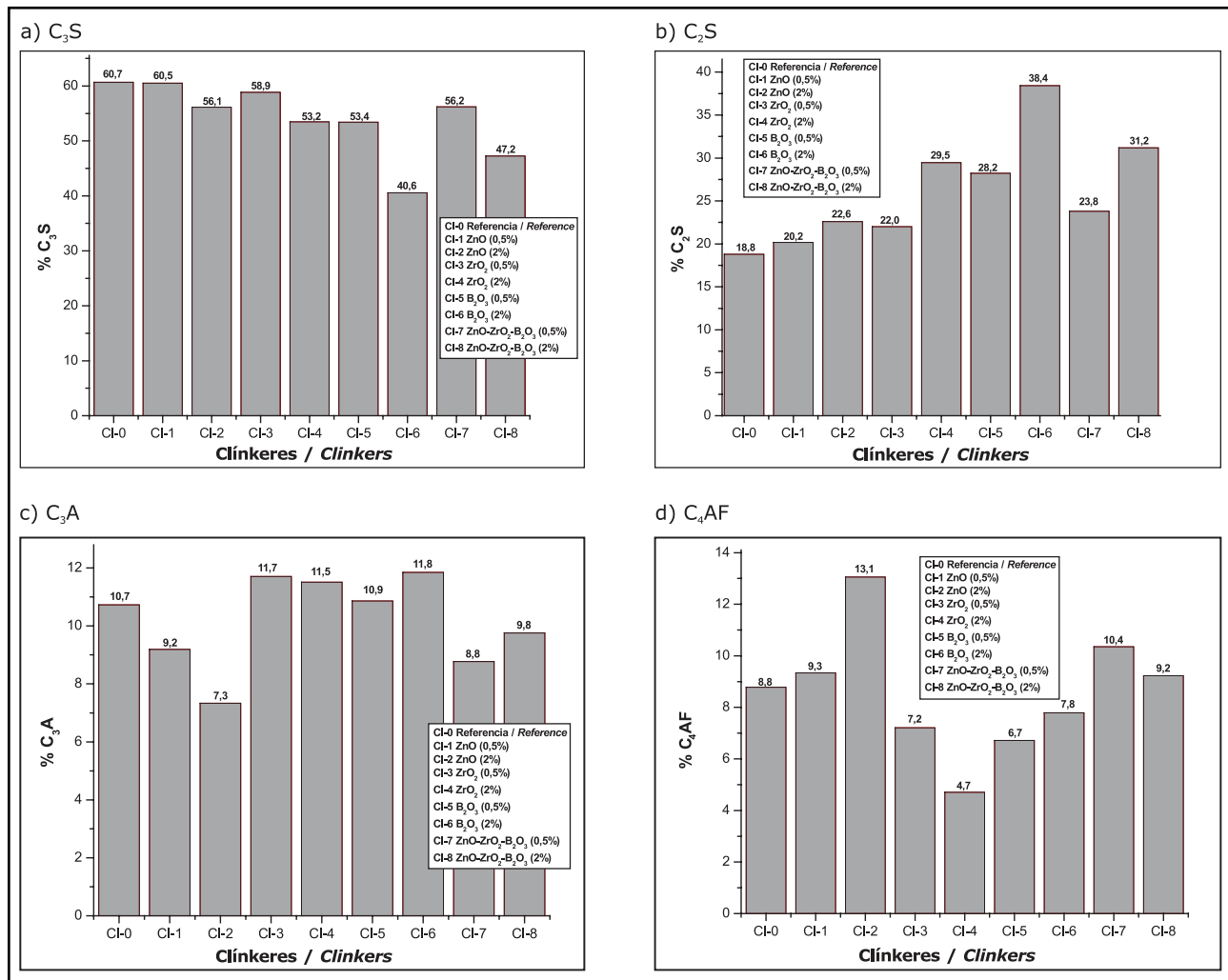


Figura 3. Contenido de las fases mineralógicas en los clínkeres obtenidos.

Figure 3. Amount of mineral phase in the clinkers.

son pequeños con tamaños entre 5-20 μm y otras zonas donde el tamaño es de 30-40 μm . Se observan pocos clusters belíticos y la distribución de la fase intersticial es homogénea a lo largo de toda la muestra.

La adición de los ZnO , ZrO_2 y B_2O_3 al crudo de cemento, tanto individualmente como conjuntamente, afecta al contenido de las fases mineralógicas de los clínkeres; siendo este efecto más marcado cuando el porcentaje de adición es del 2% en peso. La adición de un 2% de ZnO disminuye los contenidos en C_3S y C_3A y aumenta los contenidos de C_2S y C_4AF . Con un 0,5% no se observan modificaciones relevantes en la composición mineralógica, únicamente una disminución en la fase aluminato. Algunos autores (8, 28) ya indicaron que la presencia de este óxido provocaba un aumento en el contenido de C_4AF y una disminución en el de C_3A , Kakali et al. (8) observaron en los clínkeres obtenidos a partir de la adición de ZnO , en porcentajes superiores al 1,5%, la formación de la fase $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot 2\text{SiO}_2$, aunque también indicaron que la presencia de ZnO no sólo

others (30-40 μm). Very few belite clusters are observed and the interstitial phase is uniform across the entire sample.

The addition of ZnO , ZrO_2 and B_2O_3 to the mix, both individually and jointly, affected the mineral content of the clinkers; this effect was more intense when the amount added was 2% by weight. The presence of 2% ZnO lowered the C_3S and C_3A contents, while raising the amount of C_2S and C_4AF . When 0.5% was added no relevant changes were observed in mineral composition, with the exception of a decline in the aluminate phase. Some authors (8, 28) have reported that the presence of this oxide led to an increase in the C_4AF content and a decline in C_3A . Kakali et al. (8) observed the formation of a $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot 2\text{SiO}_2$ phase in clinkers obtained from mixes containing over 1.5% ZnO , while also noting that the

afectan a los silicatos sino que también se alteraban las fases aluminato. La formación de esa fase no ha sido observada en los clínkeres analizados en este estudio.

Bolio Arceo y Glasser (10) estudiaron los sistemas CaO-ZnO-Al₂O₃ y CaO-ZnO-Fe₂O₃. En el sistema C-Z-A observaron la formación de dos nuevas fases, 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ y 6CaO·3ZnO·2Al₂O₃; indicando que el aumento que se observaba por DRX de la línea de difracción principal de la fase ferrito del clinker era debida al solapamiento con la señal más intensa de la fase 6CaO·3ZnO·2Al₂O₃. En el presente estudio no se identifica esa fase, sin embargo, en el difractograma del clinker con un 2% de ZnO, se observan un conjunto de reflexiones situadas a los espaciados a 2,47Å (36,3 2θ), 3,70 Å (23,98 2θ) asignadas a la fase 3CaO·ZnO·2Al₂O₃, la formación de este compuesto podría explicar la marcada disminución en el contenido de fase aluminato en este clinker.

En la Figura 4 se muestra el contenido total de fase intersticial cristalina en el clinker, es decir, la suma de la fase aluminato más la fase ferrito (C₃A+C₄AF). La adición del 0,5% de ZnO no afecta a la cantidad de fase intersticial cristalina, siendo su contenido similar al clinker de referencia. Sin embargo, adiciones del 2% de este óxido aumentan en un 4,5% el contenido de esta fase intersticial. El contenido en fase fundida determinado a través de ATD en los crudos con 2% de ZnO indica un contenido en fase fundida similar o ligeramente superior al clinker de referencia confirmando así los resultados obtenidos por DRX.

presence of ZnO affected not only the silicates, but also altered aluminate phases. The phase identified by Kakali et al. was not observed to form in the clinkers analyzed in this study.

Bolio Arceo and Glasser (10) studied the CaO-ZnO-Al₂O₃ and CaO-ZnO-Fe₂O₃ systems. In the C-Z-A system they observed the formation of two new phases, 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ and 6CaO·3ZnO·2Al₂O₃, noting that the main diffraction peak for the ferrite phase in the clinker was due to an overlap with the more intense signal attributed to the 6CaO·3ZnO·2Al₂O₃ phase. In the present study, however, that phase was not identified in the diffractogram for the clinker with 2% ZnO. Rather, a series of reflections were found at d-values of 2.47Å (2θ 36.3), 3.70 Å (2θ 23.98) allocated to the 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ phase, whose formation may explain the marked decline in the aluminate phase content in this clinker.

Figure 4 shows the total crystalline interstitial phase content in the clinker, i.e., the sum of the aluminate plus the ferrite phase (C₃A+C₄AF). The addition of 0.5% ZnO had no effect on this parameter, for the content in the resulting clinker was similar to the value found for the reference clinker. Adding 2% of the oxide, however, raised the interstitial phase content by 4.5%. The DTA findings indicated that the molten phase content in the raw mixes containing 2% ZnO was similar to or slightly higher than in the reference clinker, thereby confirming the XRD results.

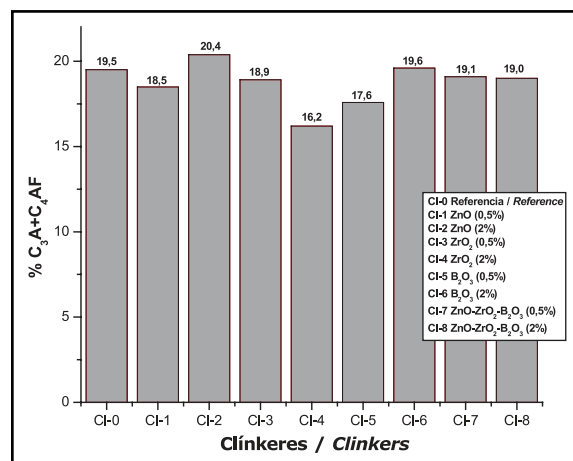


Figura 4. Contenido en fase intersticial cristalina (C₃A+C₄AF) en los clínkeres.

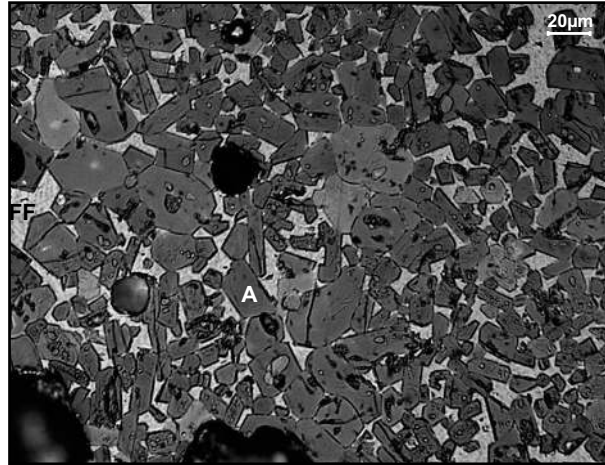
Figure 4. Crystalline interstitial phase (C₃A+C₄AF) in the clinkers.

Las Figuras 5b y 5c muestran el aspecto general de los clínkeres obtenidos a partir de la adición del 0,5% y del 2% ZnO, respectivamente. El análisis por microscopía óptica indica que estos clínkeres presentan una distribución de

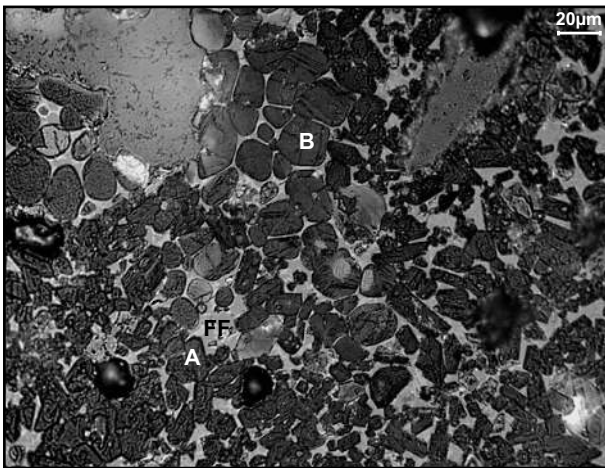
Figures 5b and 5c respectively show the general appearance of the clinkers obtained from mixes with 0.5% and 2% ZnO. Under the optical microscope, these clinkers exhibited coherent phase distribution. The alite crystals

fases coherente. El tamaño de los cristales de alita es homogéneo e inferior a los cristales de alita en el clinker de referencia. En el clinker Cl-1 (0,5% ZnO) el tamaño de los cristales oscila entre 5-15 μm , y en el Cl-2 (2% ZnO),

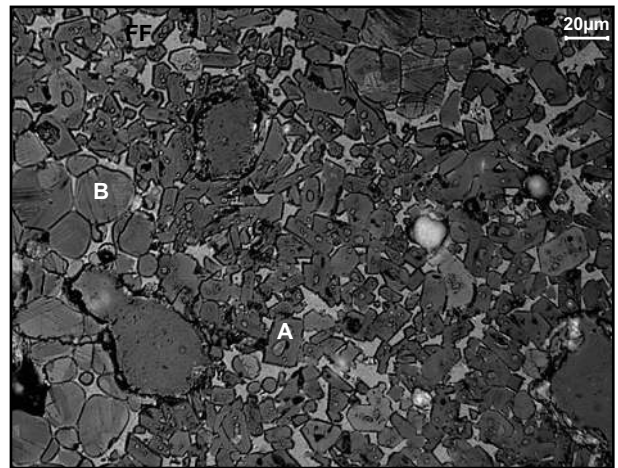
were uniformly sized and smaller than the alite crystals in the reference clinker. In clinker Cl-1 (0.5% ZnO), crystal size ranged from 5 to 15 μm and in Cl-2 (2.0% ZnO) from 10 to 20 μm . As in the reference clinker, belite clusters



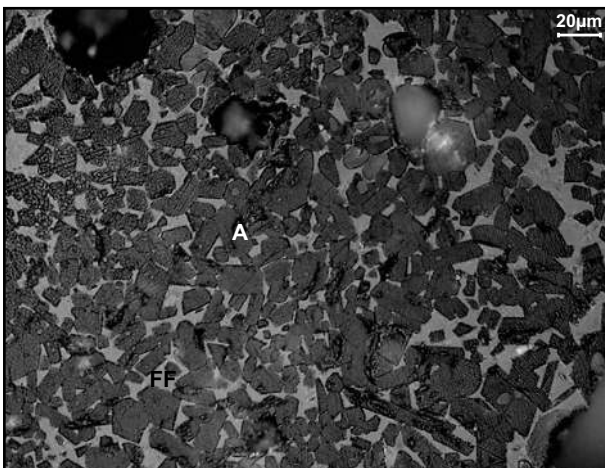
a) Cl-0, Referencia / Reference



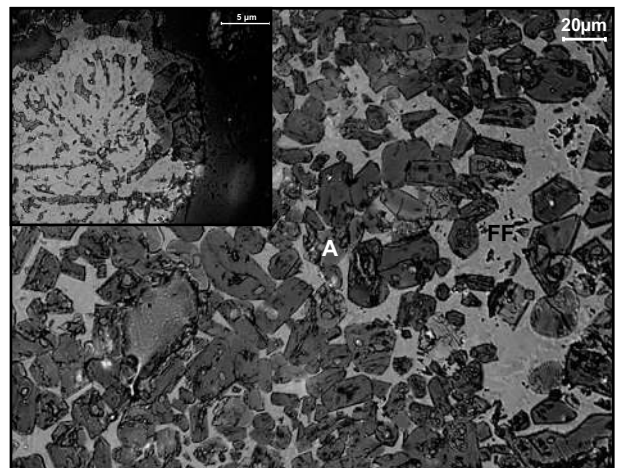
b) Cl-1 ZnO (0,5%)



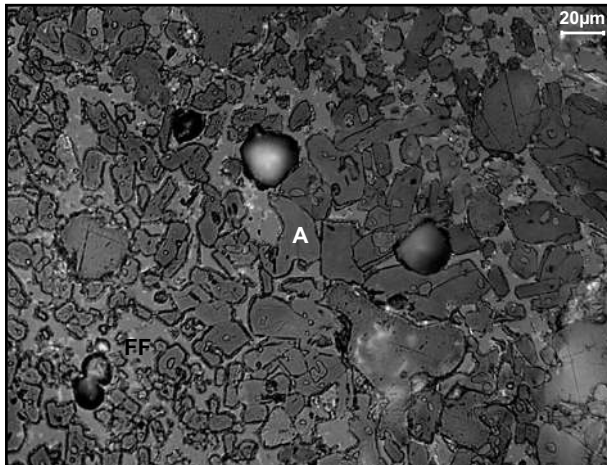
c) Cl-2 ZnO (2%)



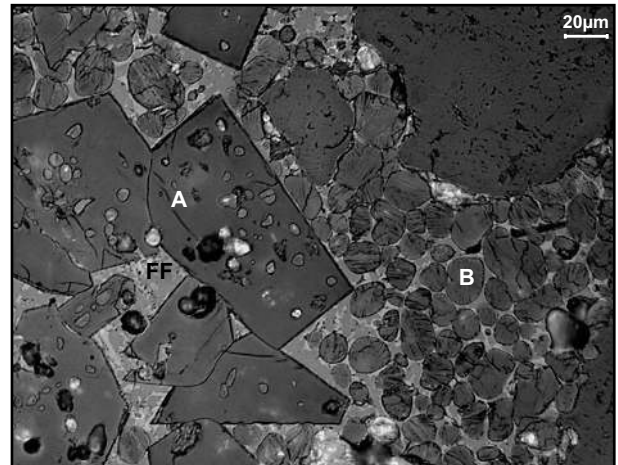
d) Cl-3 ZrO₂ (0,5%)



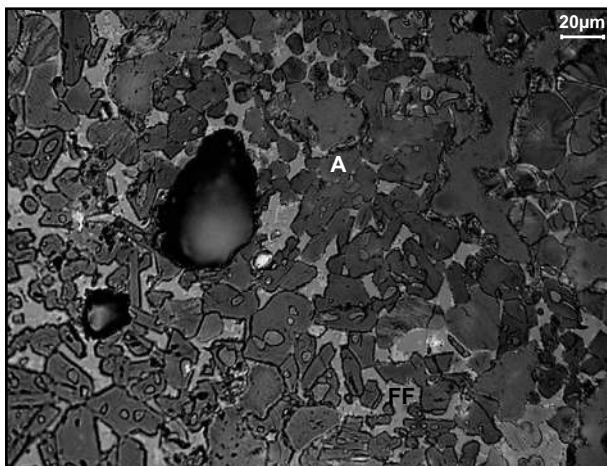
e) Cl-4 ZrO₂ (2%)



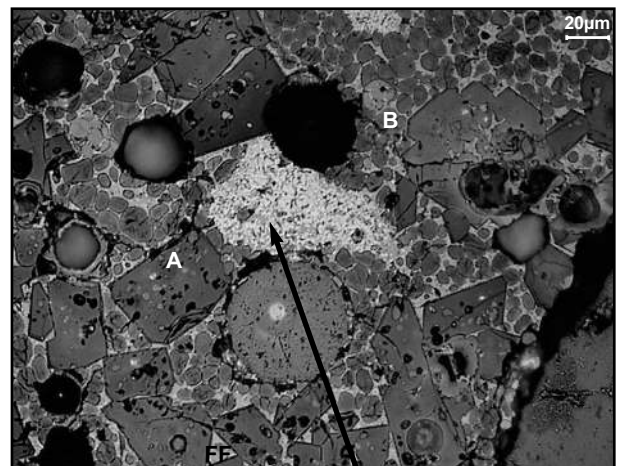
f) Cl-5 B₂O₃ (0,5%)



g) Cl-6 B₂O₃(2%)



h) Cl-7 ZnO, ZrO₂, B₂O₃ (0,5%)



i) Cl-8 ZnO, ZrO₂, B₂O₃ (2%)

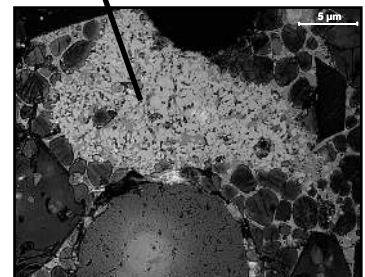


Figura 5. Micrografías de los clínteres. (B= Belita, A= Alita, FF= Fase intersticial).

Figure 5. Clinker micrographs. (B=Belite; A=Alite; FF=Interstitial phase).

el tamaño de los mismos está alrededor de 10-20 µm. Se observan clústeres belíticos al igual que en el clinker de referencia. Para ambas muestras el contenido de fase intersticial es similar y su distribución es homogénea. Los resultados de DRX para el clinker Cl-2 (2% ZnO) indican un contenido en fase ferrito ligeramente mayor que el clinker de referencia; sin embargo, estas diferencias no pueden ser observadas, con claridad, por microscopía óptica.

were observed. The interstitial phase content was similar and uniformly distributed in both samples. The XRD results for clinker Cl-2 (2.0% ZnO) revealed a ferrite phase content slightly higher than in the reference clinker; these differences could not be clearly observed under the optical microscope, however.

La adición del 0,5% y del 2% de ZrO_2 en el crudo afecta al contenido de las fases mineralógicas del clínker. Se observa un incremento en los contenidos de C_3A y de C_2S y una disminución en los de C_3S y de un modo muy significativo los de C_4AF . El contenido de esta fase en el clínker Cl-4 (2% ZrO_2) es un 46,5% inferior respecto al del clínker de referencia.

En el difractograma obtenido para este mismo clínker se observan dos reflexiones a valores de $d(\text{Å})$ a 4,01 Å (22,13 2 θ) y 2,83 Å (31,52 2 θ) que se asignan a la fase $CaZrO_3$. La formación de este zirconato cálcico podría explicar, en parte, la buena combinación de cal en este clínker (ver Figura 2), pese a sus mayores contenidos de C_2S observados por DRX.

El contenido de C_3A en los clínkeres con 0,5 y 2% de ZrO_2 es similar (alrededor del 11,6%), siendo este valor un 9% superior al contenido de esta fase en el clínker de referencia. En la Figura 4 se muestran los porcentajes de fase intersticial cristalina. El contenido de esta fase en el clínker Cl-3 (0,5% ZrO_2) es similar al del clínker de referencia; sin embargo, el aumento del óxido de zirconio hasta un 2% implica un menor contenido de fase intersticial, debido a la importante disminución del C_4AF en este clínker. El estudio de fase fundida a través de ATD/TG confirma el menor contenido de fase fundida (ver Tabla 2). Estos resultados están indicando un efecto desestabilizador del ZrO_2 sobre la fase ferrítica. A diferencia de lo indicado por Kakali *et al.* (13), el ZrO_2 no manifiesta, como era de esperar, un efecto fundente por ser un óxido refractario. Similares resultados se encuentran en el campo cerámico (29).

El estudio por microscopía óptica de los clínkeres Cl-3 (0,5% ZrO_2) y Cl-4 (2% ZrO_2) (ver Figura 5d y 5e) revela un mayor contenido de C_3A que de C_4AF , haciendo que el contenido de fase intersticial no se vea sustancialmente afectado. Estos clínkeres presentan una distribución de fases homogénea y similar al clínker de referencia. Estudios llevados a cabo por Kakali *et al.* (13) indicaron que la adición entre un 0,5% y un 1% de ZrO_2 en el crudo aumentaba el tamaño de los cristales de alita; esto lo justificaban porque la adición de este óxido disminuye la viscosidad de la fase fundida lo que produce un aumento proporcional de la velocidad de difusión de los sólidos a través del fundido. Sin embargo, los resultados obtenidos, en este estudio, por microscopía óptica en los clínkeres Cl-3 (0,5% ZrO_2) y Cl-4 (0,5% ZrO_2) revelan una ligera disminución en el tamaño de los cristales de alita respecto al clínker de referencia. En el clínker con la adición de 0,5% de ZrO_2 se observan cristales de alita con un tamaño entre 5 y 15 μm y de 20-30 μm para el clínker con el 2% de óxido.

En el clínker Cl-4 (2% ZrO_2) se observaron unas partículas blancas de gran tamaño (alrededor de 60-70 μm , ver

The addition of 0.5% and 2% ZrO_2 to the raw mix affected clinker mineral phase content. An increase was observed in C_3A and C_2S , along with a decline in C_3S and, most significantly, C_4AF , whose content in clinker Cl-4 (2% ZrO_2) was 46.5% lower than in the reference clinker.

The diffractogram for Cl-4 showed two reflections, with d -values of 4.01 Å (2 θ 22.13) and 2.83 Å (2 θ 31.52) that were allocated to the $CaZrO_3$ phase. The formation of calcium zirconate might explain, at least in part, the good lime combination rate in this clinker (see Figure 2), despite its relatively high C_2S content detected by XRD.

*The C_3A content in the clinkers with 0.5% and 2% ZrO_2 was similar (on the order of 11.6%) and 9% higher than the content in the reference clinker. Figure 4 shows the crystalline interstitial phase percentages. The content of this phase in clinker Cl-3 (0.5% ZrO_2) was similar to the content in the reference clinker; nonetheless, when the 2% zirconium oxide was added, the interstitial phase content declined due to the steep drop in C_4AF in this clinker. The DTA/TG study confirmed the lower molten phase content (see Table 2). These findings imply that the ZrO_2 destabilized the ferritic phase. Contrary to the findings reported by Kakali *et al.* (13), in this study the ZrO_2 failed to show the flux effect expected of a refractory oxide. Similar results have been reported in the field of clay-based materials (29).*

*The optical microscopic study of clinkers Cl-3 (0.5% ZrO_2) and Cl-4 (2% ZrO_2) (see Figure 5d and 5e) revealed a higher C_3A than C_4AF content, inferring that the interstitial phase content was not substantially affected. These clinkers exhibited uniform phase distribution, similar to the reference clinker. Studies conducted by Kakali *et al.* (13) showed that the addition of 0.5-1% ZrO_2 increased the size of the alite crystals, a finding that they attributed to the lower viscosity of the molten mass due to the addition of this oxide and the proportional increase in the diffusion rate of solids across the mass. The optical microscopic results obtained for clinkers Cl-3 (0.5% ZrO_2) and Cl-4 (2% ZrO_2) in this study, however, revealed a slight decline in alite crystal size with respect to the reference clinker. In the clinker made from the mix containing 0.5% ZrO_2 , the alite crystals ranged from 5 to 15 μm in size, while in the clinker made from the 2% oxide mix they measured from 20 to 30 μm .*

Large white particles (around 60-70 μm , see Figure 5e) were observed in clinkers Cl-4 (2% ZrO_2) and Cl-8 (2%

Figura 5e), que también se observaron en el clinker CI-8 (2% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃) (ver Figura 5i). El estudio realizado por SEM/EDX sobre este último clinker ha demostrado que dichas partículas están constituidas mayoritariamente de Zr, Ca y O, confirmando la formación del zirconato cálcico, en la Figura 6 se muestra la micrografía y el microanálisis de estas partículas.

De acuerdo a los resultados obtenidos por DRX, la adición del 0,5% y 2% de B₂O₃ en el crudo disminuye el contenido de C₃S y C₄AF en el clinker. Aumenta el contenido de C₂S, no observándose diferencias en el porcentaje de C₃A. La disminución en el contenido de silicato tricálcico y el aumento del silicato bicálcico es debido, al efecto desestabilizador que ejerce el óxido de boro sobre la fase C₃S y al efecto estabilizante de este óxido sobre la fase C₂S. Estos resultados son confirmados por el alto contenido de CaO_{libre} que presentan los clínkeres CI-5 (0,5% B₂O₃) y CI-6 (2% B₂O₃) (ver Figura 2). El efecto estabilizador del óxido de boro ha sido observado por otros autores (15, 17). De acuerdo a la bibliografía el óxido de boro puede estabilizar formas polimórficas del C₂S de alta temperatura (17). Los resultados obtenidos por DRX para los clínkeres CI-5 (0,5% B₂O₃) y CI-6 (2% B₂O₃) muestran que la forma estabilizada es el β-C₂S, no observándose otras formas polimórficas de alta temperatura. En este trabajo no se observa el efecto fundente característico de ese óxido; ello puede ser debido a la volatilización parcial del B₂O₃ a la temperatura de clinkerización (1450 °C).

La distribución de las fases mineralógicas en los clínkeres obtenidos a partir de la adición del 0,5% y 2% de B₂O₃ es heterogénea. El aspecto morfológico de estos clínkeres es diferente al clinker de referencia, y las diferencias (gran tamaño de los cristales de alita y elevado contenido de C₂S) son más marcadas para el clinker con la adición del 2% (ver Figura 5f y 5g). En el clinker CI-5 (0,5% B₂O₃) se observan bordes no regulares en los cristales de alita, presentando una distribución de tamaños heterogénea con áreas en los que esos cristales tienen un tamaño entre 5-10 μm y otras zonas donde el tamaño es de 20-35 μm. A lo largo de todo el clinker se ven grandes clústeres belíticos. En la Figura 5g se muestra la micrografía que presenta el aspecto morfológico general del clinker CI-6 (2% B₂O₃). En este clinker se observa un aumento del tamaño de los cristales de alita (40-100 μm) respecto al clinker de referencia y al clinker con menor contenido en B₂O₃. Estos cristales de C₃S aparecen maclados unos con otros y la fase fundida se distribuye de manera heterogénea entre estos. Esta morfología de los cristales de alita se corresponde con clínkeres con altos contenidos en C₂S. Se observan grandes clústeres belíticos, de acuerdo a la clasificación de Insley (1936) (30) estos cristales de C₂S son del Tipo I o II, presentando un único conjunto o varios de estriaciones en la superficie de los mismos que nos indican la conversión de la forma α' a β.

ZnO, ZrO₂ and B₂O₃) (see Figure 5i). The SEM/EDX study conducted on clinker CI-8 proved that these particles consisted primarily of Zr, Ca and O, confirming the formation of calcium zirconate. Figure 6 shows the micrograph and microanalysis of these particles.

Further to the XRD results, the addition of 0.5% and 2% B₂O₃ in the raw mix reduced the C₃S and C₄AF contents in the clinker. The C₂S content grew, while no differences in the percentage of C₃A were observed. The decline in the tricalcium silicate and the increase in dicalcium silicate contents was due to the destabilizing effect of boric oxide on the C₃S phase and its stabilizing effect on C₂S. These results were confirmed by the high CaO_{free} content exhibited by clinkers CI-5 (0.5% B₂O₃) and CI-6 (2.0% B₂O₃) (see Figure 2). The stabilizing effect of boric oxide has been reported by other authors (15, 17). According to the literature boric oxide may stabilize high temperature polymorphs of C₂S (17). The XRD findings for clinkers CI-5 (0.5% B₂O₃) and CI-6 (2.0% B₂O₃) showed that the stabilized form was β-C₂S; no other high temperature polymorphs were observed. No flux effect was found for this oxide in the present study, perhaps due to its partial volatilization at the clinkerization temperature (1450 °C).

The mineral phases in the clinkers obtained from mixes with 0.5% and 2% B₂O₃ were not uniformly distributed. These clinkers were morphologically different from the reference clinker and the differences (large size of the alite crystals and high C₂S content) were more visible in the clinker with the 2% addition (see Figures 5f and 5g). The alite crystals in clinker CI-5 (0.5% B₂O₃) had irregular edges and a non-uniform size distribution: in some areas they measured 5-10 μm and in others 20-35 μm. Large belite clusters were observed throughout the clinker. The micrograph in Figure 5g shows the general morphology of clinker CI-6 (2% B₂O₃). The alite crystals were observed to be larger in this clinker (40-100 μm) than in the reference clinker and in the clinker with the lower B₂O₃ content. These C₃S crystals were maclad, with the molten phase distributed non-uniformly between the twinned structures. This alite crystal morphology is found in clinkers with high C₂S contents. Large belite clusters were observed, consisting in Insley (1936) (30) Type I or Type II crystals with one or several sets of surface striations indicative of conversion from form α' to β'.

Los análisis realizados por DRX a los clínkeres CI-7 y CI-8 (mezcla de los tres óxidos) muestran una disminución en el contenido de fase alita y un aumento en el contenido en fase belita. Las mayores diferencias en el contenido de estas fases silicato se observan en el clinker CI-8 (2% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃). Sin embargo, la adición al crudo del 0,5% afecta más a los contenidos de la fase ferrita y aluminato. La presencia de los tres óxidos de manera conjunta en el crudo parece minimizar los efectos individuales de cada uno de ellos en la composición mineralógica; es decir, se compensan los efectos mineralizadores, fundentes e inhibidores de los tres óxidos. El estudio morfológico ha mostrado que el clinker obtenido a partir de la adición del 0,5% de ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ presenta una distribución de fases heterogénea. Se observa un mayor contenido de clústeres de silicato bicálcico respecto al clinker de referencia. Los cristales de alita presentan bordes no regulares de aspecto similar al CI-5 (0,5% B₂O₃), el tamaño de estos cristales es de 15-40 μm. El clinker CI-8 obtenido a partir de la adición del 2% de estos tres óxidos presenta una distribución de fases heterogénea. Se observan grandes clústeres belíticos. El tamaño y distribución de estos clústeres al igual que de los cristales de C₃S es parecido al que contiene el clinker obtenido a partir de la adición del CI-6 (2% de B₂O₃). También se observan partículas blancas similares a las que presenta el clinker CI-4 (2% ZrO₂) que están formadas fundamentalmente por Zr, Ca y O (ver Figura 6).

A través de DRX se identifica en el clinker CI-8 las fases 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ y CaZrO₃. La formación del zirconato cálcico podría explicar, nuevamente, el bajo contenido en cal libre que presenta este clinker (ver Figura 2), a pesar de los altos contenidos en C₂S. El contenido en fase intersticial cristalina (ver Figura 4) que presentan los clínkeres CI-

The XRD analyses conducted on clinkers CI-7 and CI-8 (which contained all three oxides) showed a decline in alite phase content and a rise in belite content. The greatest differences in the content of these silicate phases were found in clinker CI-8 (2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃). The addition of 0.5% to the raw mix had a greater effect on the ferrite and aluminato contents, however. The joint presence of the three oxides in the raw mix appeared to minimize the individual effects of each compound on mineral composition; in other words, the mineralizing, flux and inhibitory effects occasioned by the three oxides tended to counter one another. The morphological study showed that the phase distribution was non-uniform in the clinker obtained from mixes containing 0.5% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃. A higher dicalcium silicate cluster content was found than in the reference clinker. The alite crystals had irregular edges similar to those observed in CI-5 (0.5% B₂O₃) and ranged in size from 15 to 40 μm. Clinker CI-8, obtained from a raw mix containing 2% of these three oxides, exhibited a non-uniform phase distribution. Large belite clusters were observed. In clinker CI-8, these clusters, like the clusters of C₃S crystals, were similar in size and distribution to the clusters observed in CI-6 (2% B₂O₃). White particles resembling the ones in clinker CI-4 (2% ZrO₂) were also observed in this clinker, and found to comprise essentially Zr, Ca and O (see Figure 6).

Phases 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ and CaZrO₃ were detected in clinker CI-8 with XRD techniques. Here also, the formation of calcium zirconate might explain the low amounts of free lime in this clinker (see Figure 2), despite its high C₂S content. The crystalline interstitial phase (see Figure 4) in clinkers CI-7 (0.5% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃) and CI-8

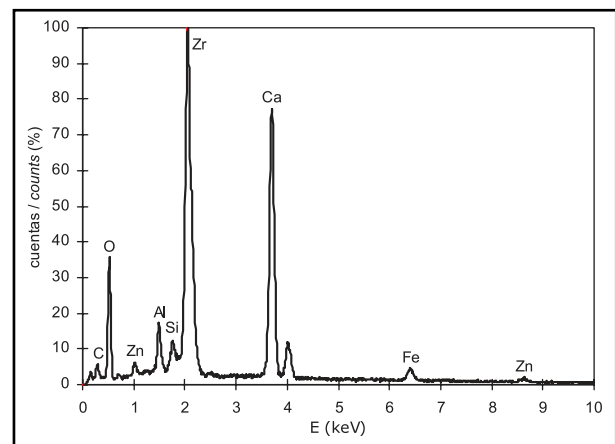
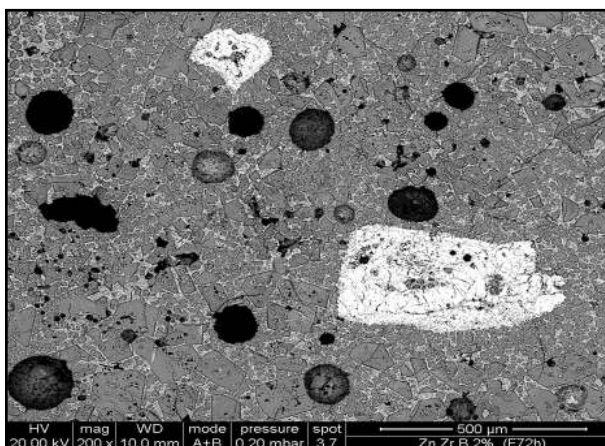


Figura 6. Sección transversal de la muestra CI-8 vista al microscopio electrónico de barrido y análisis de EDX de las zonas blancas de la muestra.

Figure 6. Cross section of sample CI-8: scanning electron microscopy and EDX view of the white areas on the sample.

7 (0,5% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃) y Cl-8 (2% ZnO, ZrO₂ y B₂O₃) es similar al que se observa en el clinker de referencia, de nuevo estos resultados son confirmados por ATD/TG.

4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se pueden extraer del presente estudio son:

En las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, se observa que los óxidos de ZnO y ZrO₂ permanecen fijados en el clinker entre un 94 y 95%. Sin embargo, el B₂O₃ se volatiliza parcialmente, quedando fijado entre un 54 y 29%.

El ZnO actúa como fundente, rebajando la temperatura de formación de fases fundidas; sin embargo no manifiesta efecto mineralizador ya que los contenidos de C₃S disminuyen con respecto al clinker de referencia. Su presencia en el crudo produce un aumento en el contenido en fase ferrítica. La morfología de los clínkeres es similar a la del clinker de referencia. Se identifica la fase 3CaO·ZnO·2Al₂O₃.

La presencia de ZrO₂ no modifica la temperatura de formación de fase fundida, aunque sí su contenido, ya que este disminuye. El efecto más marcado en la composición mineralógica es la disminución en el contenido en fase ferrítica. Se identifica la presencia de grandes partículas blancas de zirconato cálcico (CaZrO₃).

El B₂O₃ no modifica la temperatura de formación de la fase fundida; aunque sí afecta a la composición mineralógica del clinker; probablemente ello es debido a la volatilización parcial de este óxido durante la clinkerización. Se confirma su papel estabilizador del C₂S en su forma polimórfica β. La morfología de los clínkeres obtenidos con altos contenidos en B₂O₃ se caracteriza por grandes clusters belíticos, con belita tipo I o II, y grandes cristales de alita.

La presencia de los tres óxidos de manera conjunta en el crudo parece minimizar los efectos individuales de cada uno de ellos; aunque se manifiesta el efecto fundente asociado al ZnO. Desde el punto de vista de la composición mineralógica se observa un incremento en el contenido en C₂S en los clínkeres, asociado a la presencia de B₂O₃. Se identifican las fases 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ y las partículas blancas de CaZrO₃. La morfología de los clínkeres obtenidos con los tres óxidos se asemeja al del clinker obtenido a partir de la adición de B₂O₃.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras de este trabajo agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) la financiación de los proyec-

(2% ZnO, ZrO₂ and B₂O₃) was similar to the phase in the reference clinker. These results were also confirmed by the DTA/TG findings.

4. CONCLUSIONS

The chief conclusions to be drawn from the present study are as follows:

Under the experimental conditions defined in this study, between 94 and 95% of the ZnO and ZrO₂ were observed to be retained in the clinker, while only 29 to 54% of the more volatile B₂O₃ was retained.

Zinc oxide acted as a flux, lowering the formation temperature of the molten phases; it failed to exhibit mineralizing effects, however, for the C₃S content was lower than in the reference clinker. The presence of the oxide in the raw mix led to a high ferritic phase content. The morphology was similar in this and the reference clinker. The 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ phase was identified.

While the temperature at which the molten phase formed was not changed by the presence of ZrO₂, this compound did lead to a decline in its content. The most notable effect on mineral composition was the decline in the ferritic phase content. The presence of large white calcium zirconate (CaZrO₃) particles was detected.

Boric oxide did not vary the formation temperature of the molten phase, but it did affect the mineral composition of the clinker, very likely due to the partial volatilization of this oxide during clinkerization. Its role in stabilizing the β form of C₂S was confirmed. The morphology of the clinkers obtained with high B₂O₃ contents was characterized by large belite clusters, containing type I or II belite, and large alite crystals.

While the joint presence of the three oxides in the raw mix appeared to minimize the individual effects of each compound, the flux effect associated with ZnO was still visible. The presence of B₂O₃ was associated with an increase in the C₂S content in the clinkers. White CaZrO₃ particles and 3CaO·ZnO·2Al₂O₃ phases were identified. The morphology of the clinkers obtained from mixes containing the three oxides resembled the morphology of the clinker obtained from the raw mix with B₂O₃ as the sole oxide.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by the Spanish Ministry of Education and Science (MEC) under grants for Projects

tos CTM2004-06619-CO2-01 y 02/TECHNO dentro de los cuales se han realizado las investigaciones. Asimismo I. García-Díaz agradece al MEC la concesión de la beca FPI y M. Palacios agradece al CSIC la concesión de su contrato I3P.

CTM2004-06619-CO2-01 and 02/TECHNO. I. García-Díaz worked under a MEC Research Personnel Trainee grant and M. Palacios under a Spanish National Research Council (CSIC) integrated employability pathway contract.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Kolovos, K., Tsvivilis, S., Kakali, G.: "The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system. Part I: Anions", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 31 (2001), pp. 425-429. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00461-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00461-0)
- (2) Kolovos, K., Tsvivilis, S., Kakali, G.: "The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system. Part II: Cations", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 32 (2002) pp. 463-469. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00705-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00705-0)
- (3) Blanco-Varela, M. T., Palomo, A., Puertas, F., Vázquez, T.: "Fluxes and Mineralizers: Fluoro-sulfate cements", materials science of concrete, Editado por Jon Skalny Sidney Minden (1998).
- (4) Puertas, F., Barba, A., Gazulla, M. F., Gómez, M. P., Palacios, M., Martínez-Ramírez, S.: "Residuos cerámicos para su posible uso como materia prima en la fabricación de clinker de cemento Portland: Caracterización y activación alcalina. *Mater. Construcc.*, Nº 281 (2006), pp. 73-84.
- (5) Puertas, F., García-Díaz, I., Barba, A., Gazulla, M. F., Palacios, M., Gómez, M. P., Martínez-Ramírez, S.: "Ceramic wastes as alternative raw materials for the portland cement clinker production", *Cem. Concr. Comp.*, Vol. 30 (2008), pp. 798-805. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.06.003>
- (6) Tsvivilis, S., Kakali, G.: "A study on the grindability of Portland cement clinker containing transition metals oxides", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 27 (1997), pp. 673-678. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00050-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00050-1)
- (7) Guagliang, X., Wenxi, H., Zhongyuan, L. and Guangren, Q.: "The effect of ZnO on burning of Portland cement clinker in rapid heating-up burning", 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi (1992), pp. 372-378.
- (8) Kalali, G., Parissakis, G.: "Investigation of the effect of Zn oxide on the formation of portland cement clinker", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 25 (1995), pp. 79-85. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)00115-F](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(94)00115-F)
- (9) Kakali, G., Kalvos, K., Tsvivilis, S.: "Incorporation of minor elements in clinker: Their effect on the reactivity of the raw mix and the microstructure of clinker", 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Durban, South Africa (2003), pp. 1993-2000.
- (10) Bolio-Arceo, H., Glasser, F. P.: "Zinc oxide in cement clinking: Part 1. Systems CaO-ZnO-Al₂O₃ and CaO-Zn-Fe₂O₃", *Adv. Cem. Res.* Vol. 10 (1998), pp. 25-32.
- (11) Murat, M. and Sorrentino, F.: "Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26 (1996), pp. 377-385. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)85025-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(96)85025-3)
- (12) Odler, I., Abdul-Maula, S.: "Polymorphism and hydration of tricalcium silicate doped with ZnO", *J. Am. Ceramic. Soc.*, Vol. 66 (1983), pp. 1-3. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb09956.x>
- (13) Kakali, G., Kasselouri, V. y Parissakis, G.: "Investigation of the effect of Mo, Nb, W and Zr oxides on the formation of Portland cement clinker", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 20. (1990), pp. 131-138. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90123-F](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(90)90123-F)
- (14) Kakali, G., Kasselouri, V. y Parissakis, G.: "Hydration and strength development of cement produced from raw mixes containing MoO₃, Nb₂O₅, WO₃ and ZrO₂", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 19 (1989), pp. 968-972. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(89\)90110-5](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(89)90110-5)
- (15) Batí, J. L.: "Role of minor elements in Cement manufacture and use", Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA (1995).
- (16) Khadiikar, S. A., Lele, P. G., Ghosh, D., Chatterjee, A. K.: "Melting process for clinkerisation-a technical reexamination", Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg. Sweden (1997), Vol. 1, li008.
- (17) Fierens, P. and Tirlocq, J.: "Nature and concentration effect of stabilizing elements, of Beta-dicalcium silicate on its hydration rate", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 13 (1982), pp. 267-276. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90110-2](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(83)90110-2)
- (18) Murat, M., Sorrentino, F.: "Effect of large additions of Cd,Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26 (1996), pp. 377-385. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)85025-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(96)85025-3)
- (19) Moir, G. K. and Glasser, F. P.: "Mineralisers, Modifiers and activators in the clinking process", 9th International Congress on the chemistry of cement and building materials, New Delhi (1992), Vol. 1, pp. 126-152.
- (20) Timashev, V. V.: "Cinétique de la clinkérisation. Structure et composition du clinker et ses phases ", VII Congreso Internacional de la Química del Cemento. Paris, Vol. I (1980), pp. 1-19.
- (21) Segnit, E. R.: "The system CaO-ZnO-SiO₂", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 37 (1954) pp. 273-277. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb14036.x>
- (22) Fischer, W. A. and Hoffman, A.: "Equilibrium Studies in the System Iron (II) Oxide-Zirconium Oxide", *Arch. Eisenhuettenw.*, Vol. 28 (1957), pp. 773.
- (23) Sprung, S., Rechenberg, W.: "The reaction of lead and zinc in the burning of cement clinker", *Zem.-Kalk.-Gips.*, Vol. 36 (1983), pp.539.
- (24) Sprung, S., Rechenberg, W.: "Reaction of lead and zinc in cement manufacture", *Zem.-Kalk.-Gips.*, Vol. 32 (1979), pp. 327.
- (25) Barros, A. M., Tenório, J. A. S., Espinosa, D. C. R.: "Evaluation of the incorporation ratio of ZnO, PbO and CdO into cement clinker", *Journal of Hazardous Materials*, B112 (2004), pp. 71-78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.005> PMID:15225932

- (26) Sthephan, D., Mallmann, R., Knöfel, D., Härdtl, R.: "High intakes of Cr, Ni and Zn in Clinker Part I. Influence on burning process and formation of phases", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 29 (1999), pp. 1949-1957. [http://dx.doi:10.1016/S0008-8846\(99\)00195-7](http://dx.doi:10.1016/S0008-8846(99)00195-7)
- (27) Kolovos, K. G., Barafaka, S., Kakali, G., Tsvilis, S.: "CuO and ZnO Addition in the cement raw mix: Effect on clinkering process and cement hydration and properties", *Ceramics-Silikáty*, Vol. 49 (2005), pp. 205-215.
- (28) Knöfel, D.: "Beeinflussung einiger Eigenschaften des Portlandzementklinkers und des Portlandzementes durch ZnO und ZnS", *Zem.-Kalk.-Gips.*, Vol. 3 (1978), pp. 157-161.
- (29) Fernandez Navaro, J. M.: "El Vidrio", *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Editado por Consejo Superior de Investigaciones Científicas Madrid, (2003).
- (30) Insley, H.: "Structural Characteristic of Some Constituents of Portland Cement Clinker", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 17, Research paper RP917, Washington, D.C., September (1936), pp. 353-361.

* * *

