

# Influencia de la incorporación conjunta del $\text{CaF}_2$ y del $\text{CaSO}_4$ en el proceso de clinkerización. Obtención de nuevos cementos

## *Influence of the joint incorporation of $\text{CaF}_2$ and $\text{CaSO}_4$ in the clinkerization process. Obtainment of new cements*

M<sup>a</sup> T<sup>a</sup> BLANCO-VARELA, A. PALOMO, F. PUERTAS y T. VÁZQUEZ  
Drs. en C. Químicas  
IETCC/CSIC

Fecha de recepción: 13-V-95

ESPAÑA

### RESUMEN

*En el presente artículo se revisa el estado del conocimiento sobre el efecto que ejerce la incorporación conjunta de fluoruros y sulfatos a crudos de cemento. Esta incorporación puede realizarse sustituyendo parcialmente los crudos tradicionales, obteniéndose así un nuevo cemento que se produce con un considerable ahorro energético y con prestaciones ventajosas respecto al tradicional.*

*Se hace un estudio de los diagramas de equilibrio de interés y se citan algunas experiencias industriales desarrolladas por los investigadores autores del artículo.*

### SUMMARY

*This article review the state of the art on the effect of the joint incorporation of fluorides and sulfates to the cement crudes. This incorporation may be carried out partilly replacing the traditional crudes, thus obtaining a new cement produced with a considerable energy saving and with advantageous characteristics with regard to the traditional cement.*

*The work presents a study of equilibrium diagrams of interest and mentions some industrial experiences developed by the researchers, authors of this article.*

### 1.- INTRODUCCIÓN

El efecto de la incorporación de fluoruros y sulfatos en la composición de un crudo de cemento apto para la fabricación de clinker portland, ha sido motivo de estudio continuado y de desarrollo de numerosas investigaciones en el Instituto Eduardo Torroja (1-9). El tema ha dado lugar a diversas publicaciones que, en su mayor parte, han sido llevadas a cabo por los firmantes del presente artículo, que asimismo han elaborado diversas patentes de invención (10-12).

En este trabajo se recogen diversos aspectos de interés en el estudio de los diagramas de equilibrio en los que participan el  $\text{CaF}_2$  y el  $\text{CaSO}_4$  con los óxidos mayoritarios que forman parte de la composición del clinker de cemento portland.

### 1.- INTRODUCTION

*The effect of fluoride and sulphate introduction in raw mix composition of a cement suitable for portland clinker manufacturing has been intensively studied at Instituto Eduardo Torroja (1-9). This research has led to various publications carried out by the authors of this paper, that have, likewise, several invention patents (10-12).*

*In the present work, various interesting aspects have been collected about the study of phase diagrams in which  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  and the major oxides of portland clinker composition are involved.*

## 2.-INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS MINORITARIOS EN EL PROCESO DE CLINKERIZACIÓN

En el clinker de cemento portland pueden incorporarse un elevado número de elementos o compuestos minoritarios -hasta proporciones determinadas- que pueden jugar un importante papel, tanto en el propio proceso de clinkerización como en la formación de las fases del clinker y en el comportamiento hidráulico del cemento.

El empleo de compuestos minoritarios puede alterar el proceso de clinkerización, consiguiendo un ahorro energético. También se pueden modificar algunos aspectos físicos o químicos del clinker obtenido. Con ello se pueden modificar algunas de sus características, que redundarán de forma favorable en el posterior comportamiento resistente y durable del cemento.

G.M. Moir y F.P. Glasser (13), clasifican las influencias más importantes de los componentes minoritarios según su acción **fundente** y/o **mineralizadora**, su capacidad de **modificación de las fases** y su potencial aptitud para producir una **alteración en la hidráulicidad** del cemento.

En el sistema de los cuatro óxidos mayoritarios del clinker, es decir,  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , el  $\text{C}_3\text{S}$  no se forma a temperaturas inferiores a  $1.250^\circ\text{C}$ . La presencia de componentes minoritarios puede hacer disminuir esa temperatura, y así facilitar la formación de  $\text{C}_3\text{S}$ .

En este contexto, y en términos generales, un **fundente** es una sustancia que hace descender el punto de fusión de la fase líquida, mientras que un **mineralizador** es una sustancia que acelera la velocidad de un proceso o reacción que tiene lugar en estado sólido, dentro de la fase líquida o en la interfase sólido-líquido.

En este trabajo, el término **mineralizador** se aplica a los componentes que estimulan la formación de  $\text{C}_3\text{S}$ , al disminuir el límite inferior de su estabilidad.

Los componentes minoritarios en los crudos inciden en la composición química y estructural de las fases del clinker y, por ello, pueden definir sus características.

Hay, principalmente, tres procesos en los que influyen de forma importante los componentes minoritarios sobre la hidráulicidad del cemento (14):

-Introducción de defectos causados por disoluciones sólidas.

## 2.- MINOR ELEMENTS INFLUENCE ON CLINKERING PROCESS

*In portland cement clinker, a great number of minor elements or compounds can be introduced- in determined proportions- that can play an important role in the clinkering process itself or in the clinker phases formation and the cement hydraulic behaviour.*

*The use of minor compounds can alter the clinkering process, leading to energy saving. Also, some physical or chemical aspects of the clinker can be modified changing some of its characteristics, to enhance mechanical and durable behaviour of the cement.*

*G.M. Moir and F.P. Glasser (13) make a classification of minor components influence according to their **fluxing and /or mineralizing** action, their **phase modification** capacity and their potential aptitude to produces a **change** in the cement **hydraulicity**.*

*In the system of the four major clinker oxides, this is,  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_3\text{S}$  is not formed at temperatures lower than  $1.250^\circ\text{C}$ . Minor components presence can decrease this temperature favouring  $\text{C}_3\text{S}$  formation.*

*In this context and, in general, a **flux** is a substance that decreases the melting point of liquid phase, while a **mineralizer** is a substance that accelerates a solid state reaction rate, within the liquid phase or in solid-liquid interphase.*

*In this paper, the term **mineralizer** is applied to components that stimulate  $\text{C}_3\text{S}$  formation, decreasing its inferior stability limit.*

*Minor components influence chemical and structural composition of clinker phases and, consequently can defined their characteristics.*

*Mainly, there are three processes in which minor components have an important influence on cement hydraulicity (14):*

*-structure defects introduction caused by solid solutions.*

-Estabilización, a temperaturas ordinarias, de variedades polimórficas de alta temperatura más reactivas que las normales

-Diversos efectos que se pueden producir durante la hidratación, como formación de sales insolubles que forman una capa protectora.

### 3.- INFLUENCIA DE $\text{CaF}_2$ y $\text{CaSO}_4$

La presencia de  $\text{SO}_3$  (o  $\text{CaSO}_4$ ) y de  $\text{CaF}_2$  durante el proceso de clinkerización, entre otras funciones, modifica la estabilidad termodinámica de las fases del clinker y también provoca la formación de nuevas fases, lo cual puede aportar al cemento diferentes propiedades o, incluso, llevar al desarrollo de cementos diferenciados del portland tradicional: cementos belíticos especiales, expansivos, de fraguado rápido o de fraguado lento, etc

La importancia que se ha dado a la utilización de la fluorita en la clinkerización, es debido a las propiedades únicas que tiene este compuesto respecto a su capacidad fundente y mineralizadora (15,16,17).

El ión fluoruro suele estar presente, en muy baja proporción, en los crudos del cemento. Asimismo ha sido práctica bastante extendida el adicionar fluorita al crudo para facilitar su reactividad. El conocimiento de las numerosas implicaciones y de la resolución de los problemas que conllevan han sido -y siguen siéndolo- motivo de investigaciones desde hace decenas de años hasta nuestros días. Así, por ejemplo, Muller (18) estudió hace más de 60 años el efecto que ejercían conjuntamente los álcalis y los fluoruros sobre el refractario del horno. Recientemente, Weismiller y Dallibor (19) estudian el efecto de la incorporación de fluorita en los crudos de cemento de más de 60 factorías europeas en distintas condiciones de operación.

El fluoruro, en baja proporción (<0.3%), incrementa la presión parcial del  $\text{CO}_2$  de las fases carbonatadas y modifica las cinéticas de las reacciones durante la clinkerización (20). Hace posible que se reduzca la temperatura de formación del primer líquido, así como la viscosidad y la tensión superficial de la fase líquida del clinker y, en consecuencia, aumenta la velocidad de formación de la alita (21, 22, 23, 24).

El fluoruro cálcico, a causa de sus características mineralizadoras, favorece la estabilidad termodinámica del  $\text{C}_3\text{S}$  respecto a la del  $\text{C}_2\text{S}$ , permitiendo formar el silicato tricálcico a temperaturas inferiores a  $1.250^\circ\text{C}$  (6, 42, 47).

-stabilization, at ordinary temperatures, of high temperature polymorphic forms more reactive than the normal ones.

-Several effects that can be produced during hydration, as insoluble salts formation that forms a protection film.

### 3.- $\text{CaF}_2$ and $\text{CaSO}_4$ INFLUENCE

$\text{SO}_3$  (or  $\text{CaSO}_4$ ) and  $\text{CaSO}_4$  presence, during clinkering process, modify thermodynamical stability of the clinker providing new phases formation, changing cement properties or even developing cements different than ordinary portland cement; especial belitic cements, expansive cement, rapid setting or slow setting cements, etc.

The importance given to the use of fluorite in clinkering process is due to the unique properties of this compound with respect to its fluxing and mineralizing capacity (15, 16, 17).

Fluorine ion used to be present, in low proportion, in cement raw mixes. Likewise, fluorite has been often added to raw mixed to favour its reactivity. The knowledge of the consequences of this practice and their solution have been and it is now the objective of many investigations. So, for example, Muller (18), more than 60 years ago, studied the joint effect of fluorite and alkalis on the kiln refractory. Recently, Weismiller and Dallibor (19) studied the effect of fluorite incorporation in cement raw mixes from more than 60 european plants in different operating conditions.

Fluorine in low proportion (<0.3%) increases the  $P_{\text{CO}_2}$  of the carbonated phases and modify the kinetics of reactions during the clinkerization (20). Fluorine is able to diminish the temperature of the first liquid formation as well as the viscosity and surface tension of clinker's liquid phase and consequently increase the alite formation rate (21,22,23,24).

Due to its mineralizing characteristics fluorine favours the thermodynamic stability of  $\text{C}_3\text{S}$  with regard to  $\text{C}_2\text{S}$  allowing tricalcium silicate to be formed at temperatures inferior to  $1.250^\circ\text{C}$  (6, 42, 47).

Por su parte, el azufre es un elemento que siempre se encuentra en los procesos de clinkerización, procedente, bien de las materias primas, o bien del combustible utilizado en los hornos de clinker. Por ejemplo, el fuel-oil, puede contener hasta el 5,5% en peso de azufre (25) y en el crudo de cemento, el contenido en  $\text{SO}_3$  varía entre el 0,3 y 0,8 %.

El  $\text{CaSO}_4$ , al igual que el  $\text{CaF}_2$ , tiene una baja presión de vapor, por lo que puede evaporarse en las zonas calientes del horno. La dirección del flujo del gas es contraria a la de la masa que está clinkerizándose. Este hecho, unido a los gradientes térmicos, facilita el transporte de dichos componentes en su forma de vapor y posibilita su condensación posterior en las áreas de baja temperatura del horno, produciendo fases que son de nuevo descompuestas en las zonas de alta temperatura. Es decir, se genera un ciclo de elementos volátiles en diversas partes del horno.

Muchos autores han estudiado el efecto del  $\text{SO}_3$  en el proceso de formación del clinker portland y sobre las características finales de este material (26, 27, 28, 29). Alguno (30), ha demostrado que el  $\text{SO}_3$  tiene un efecto fundente muy positivo, al disminuir la temperatura de la formación de la fase líquida y al alterar las características físico-químicas del fundido, ya que disminuye su viscosidad y tensión superficial, mientras que aumenta la movilidad iónica de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}_x\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlO}_4^{5-}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Casi todos los autores están de acuerdo en que el contenido de  $\text{SO}_3$  del clinker previene, o incluso impide, la formación de la fase alita (31, 32), aunque pequeñas proporciones de ciertos óxidos, como el  $\text{MgO}$ , o de álcalis, pueden contrarrestar ese efecto negativo.

En un proceso tradicional de fabricación del clinker portland, coexisten los sulfatos y los álcalis en el horno durante la clinkerización de los crudos, pudiendo formar sulfatos alcalinos, tales como la ternardita, la arcanita, la afititalita y la langbeinita cálcica (o disoluciones sólidas similares), etc.

Todos esos sulfatos alcalinos pueden formarse por reacción directa de los óxidos y también por condensación, en las partes frías del horno, de vapor que contenga  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Na y K. Se ha demostrado que el  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  tiende a formarse en las partes más oxidantes del horno, en tanto que la formación de la afititalita se ve favorecida por condiciones reductoras (33).

La forma en la que los sulfatos tienden a combinarse en el cemento, sugiere que el  $\text{SO}_3$  se combina inicialmente como  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (34). El exceso de  $\text{SO}_3$  reacciona con el  $\text{Na}_2\text{O}$ , formando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , el cual, a su vez, forma inmediatamente una disolución sólida con el  $\text{K}_2\text{SO}_4$

*Sulphur is always present in clinkering processes, coming from raw materials or from fuel used in clinker kilns. For instance, fuel-oil can contain till 5.5% wt. of sulphur, (25) and, in cement raw mix,  $\text{SO}_3$  content varies between 0.3 and 0.8%.*

*$\text{CaSO}_4$ , as well as  $\text{CaF}_2$ , has low vapour pressures, which makes its evaporation possible in the hot areas of the kiln. The direction of the gas flow is opposite to that of the solid bulk. This fact, together with thermal gradients, facilitates the transportation of the said compounds, in their vapour form, thus enabling the vapour condensation in the kiln's low temperature areas and producing phases which are, in their turn, able to decompose again in the high temperature areas. In other words, a cycle of the volatile elements takes place in different areas of the kiln.*

*Many authors have studied the effect of  $\text{SO}_3$  in the Portland clinker formation process and also in the final characteristics of the material (26,27,28,29). Some of them (30) have proved that  $\text{SO}_3$  has a very positive fluxing effect, decreasing the temperature of the liquid phase formation and altering the physical-chemical characteristics of the melt since it diminishes its viscosity and surface tension and increases the ionic mobility of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}_x\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlO}_4^{5-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Almost all the authors agree that high  $\text{SO}_3$  content in clinker prevents or hinders the formation of the alite phase (31,32), although small ratios of certain oxides such as  $\text{MgO}$  or alkalis can counteract this negative effect.*

*In a traditional process of Portland clinker manufacturing, the sulphates and alkalis co-exist in the kiln during the burning of the raw mix and can be condensed into alkaline sulphates, such as ternardite, arcanite, aphythitalite, Ca-langbeinite or a similar solid solution, etc.*

*All these alkaline sulphates can be formed by the direct reaction of the oxides and by condensation of the vapour phase containing  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Na and K in the coldest areas of the kiln. It has been proved that  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  tends to form in the most oxidizing area of the kiln, while the formation of aphythitalite is most favoured in reducing conditions (33).*

*The way in which sulphates tends to combine in the cement seems to suggest that  $\text{SO}_3$  firstly combines as  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (34). The surplus of  $\text{SO}_3$  reacts with  $\text{Na}_2\text{O}$  forming  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  which immediately forms a solid solution with the pre-existing  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . If there is any  $\text{SO}_3$*

preexistente. Si hay  $\text{SO}_2$  en exceso, en relación a la cantidad de álcalis presentes, se combina con el  $\text{CaO}$ , dando  $\text{CaSO}_4$ , con la posibilidad de generar langbeinita cálcica, o una disolución sólida similar.

#### 4.- ACCIÓN CONJUNTA DEL $\text{CaF}_2$ Y $\text{CaSO}_4$ EN EL PROCESO DE CLINKERIZACIÓN.

A continuación se va a presentar el estado del conocimiento actual en torno a los diagramas de equilibrio involucrados en el proceso de clinkerización, y en los que se incluyen  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaSO}_4$ . La presencia conjunta de estos compuestos modifica los campos primarios de cristalización de las fases tradicionales del clinker, y dan lugar a la formación de nuevos compuestos ternarios y cuaternarios, alterándose las temperaturas de los distintos puntos invariantes.

##### 4.1- Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$ .

La formación de un componente cuaternario, de fórmula  $3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$ , llamado fluorellestadita ("Fell" en el presente trabajo), es posible en el sistema cuaternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$ .

Ese compuesto fue sintetizado inicialmente por R. Klement (35). Cristaliza en el sistema hexagonal, su grupo espacial es  $\text{P63/M}$ , y sus parámetros cristalinos son:  $a = 9.43\text{Å}$  y  $c = 6.93\text{Å}$  (36).

La fluorellestadita puede formarse a partir de sus óxidos, a temperaturas tan bajas como son  $750^\circ\text{C}$ , y es estable hasta  $1.240^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual funde incongruentemente en  $\text{C}_2\text{S}$  y un líquido (37).

Los primeros estudios de compatibilidades en este sistema los realizaron Gilioli y colab. (38). Demostró que la Fell, a  $1.000^\circ\text{C}$ , es compatible con todos los componentes presentes en la zona rica en  $\text{CaO}$  del sistema (incluidos los silicofluoruros y silicosulfatos). Sin embargo, aquellos autores observan la incompatibilidad de la Fell con  $3\text{C}_3\text{S}\cdot \text{CaF}_2$ , a  $1.150^\circ\text{C}$ .

Por otra parte, estudios recientes han demostrado que los silicofluoruros cálcicos,  $2\text{C}_2\text{S}\cdot \text{CaF}_2$  y  $3\text{C}_3\text{S}\cdot \text{CaF}_2$  no son estables en el sistema cuaternario a  $1.000$  y  $1.100^\circ\text{C}$ , respectivamente (39, 40, 41). Eso supone la pérdida de los campos de estabilidad que tienen en el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ .

Las fases compatibles con la fell en estado sólido, dentro del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$ , a  $1.000^\circ\text{C}$ , se muestran en la Fig. 1. Estas fases son:  $\text{C}_2\text{S}_{\text{ss}}$  (con  $\text{CaSO}_4$  en disolución sólida),  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaO}$  y  $2\text{C}_2\text{S}\cdot \text{CaSO}_4$ . A esta temperatura, la Fell no es compatible, ni con  $\text{C}_2\text{S}$  puro ni con  $\text{C}_3\text{S}$  (40).

*left with regard to both alkalis, it combines with  $\text{CaO}$  giving  $\text{CaSO}_4$  with the possibility of  $\text{Ca-langbeinitite}$  or a similar solid solution being formed.*

#### 4.- JOINT EFFECT OF $\text{CaF}_2$ AND $\text{CaSO}_4$ ON CLINKERING PROCESS

*The state of the art about equilibrium phase diagrams involved in clinkering processes in which  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaSO}_4$  are included is presented. The presence of both compounds modifies crystallization primary fields of traditional clinker phases leading to formation of ternary and quaternary compounds and changing invariant points temperatures.*

##### 4.1- $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$ System

*The formation of a quaternary compound with formula:  $3\text{C}_2\text{S}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot \text{CaF}_2$  named fluorellestadite ("Fell" in this work), is possible in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$  quaternary system.*

*This compound was firstly synthesized by R. Klement (35). It crystallizes in the hexagonal system, its spatial group is  $\text{P63/M}$  and its lattice parameters are  $a = 9.43\text{Å}$  and  $c = 6.93\text{Å}$  (36).*

*Fluorellestadite can be formed from main oxides at temperatures as low as  $750^\circ\text{C}$  and is stable up to  $1.240^\circ\text{C}$  at which temperature it melts incongruently into  $\text{C}_2\text{S}$  and a liquid (37).*

*The first compatibility studies in this system were done by Gilioli et al. in 1979 (38). They showed that fluorellestadite was compatible at  $1.000^\circ\text{C}$  with all the compounds present in the  $\text{CaO}$  rich area (silicosulphate and silicofluoride are included). These authors pointed out the incompatibility of fluorellestadite with  $3\text{C}_3\text{S}\cdot \text{CaF}_2$  at  $1.150^\circ\text{C}$ .*

*Nevertheless, recent studies have proved that calcium silicofluorides,  $2\text{C}_2\text{S}\cdot \text{CaF}_2$  and  $3\text{C}_3\text{S}\cdot \text{CaF}_2$ , are not stable in the quaternary system at  $1.000^\circ\text{C}$  and  $1.100^\circ\text{C}$  respectively (39, 40, 41). This implies the loss of the stability fields that they have in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  system.*

*The compatible phases with fluorellestadite in solid state within the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$  system at  $1.000^\circ\text{C}$  are shown in Figure 1. These phases are:  $\text{C}_2\text{S}_{\text{ss}}$  (having  $\text{CaSO}_4$  in solid solution),  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaO}$  and  $2\text{C}_2\text{S}\cdot \text{CaSO}_4$ . At this temperature, fluorellestadite is not compatible either with pure  $\text{C}_2\text{S}$  or with  $\text{C}_3\text{S}$  (40).*

La superficie del líquidus y las compatibilidades subsólidas del subsistema ternario  $C_2S-CaSO_4-CaF_2$  se da en la Fig. 2. El  $CaSO_4$ ,  $CaF_2$ , la fluorellestadita y el  $C_2S$  tienen campos primarios de cristalización en este subsistema; sin embargo, el  $2C_2S \cdot CaSO_4$  y el  $3C_2S \cdot CaF_2$ , no (40). La composición de los puntos invariantes se da en la Tabla I.

De entre los puntos invariantes del subsistema, debe señalarse el punto "a" donde el  $C_2S$ ,  $CaF_2$  y la Fluorellestadita funden a  $1.050^\circ C$ , de acuerdo con una reacción peritética. La obtención de un líquido a esta temperatura, en el que participa el  $C_2S$ , es de interés en la química del cemento. La formación de ese líquido se limita a composiciones con una relación molar  $CaSO_4 / CaF_2$  más alta que tres.

Por otra parte, la formación de la fase fundida en el seudosisistema  $CaO-C_2S-3C_2S \cdot 3CaSO_4-CaF_2$ , más rico en  $CaO$  que el mencionado previamente, tiene lugar a  $1.210^\circ C$ , por reacción peritética, con descomposición de la fluorellestadita (40).

The liquidus surface and the subsolidus compatibilities of the  $C_2S-CaSO_4-CaF_2$  ternary subsystem are shown in Figure 2.  $CaSO_4$ ,  $CaF_2$ , fluorellestadite and  $C_2S$  have primary crystallization fields in this subsystem; however  $2C_2S \cdot CaSO_4$  and  $3C_2S \cdot CaF_2$  do not (40). The composition of invariant points of this subsystem is shown in Table I.

Out of all the invariant points of this subsystem the "a" should be underlined where  $C_2S$ ,  $CaF_2$  and Fluorellestadite melt at  $1.050^\circ C$  according to a peritectic reaction. The obtaining of a melt in which  $C_2S$  participates at this temperature is of interest in the cement chemistry. The formation of this liquid is limited to compositions with molar  $CaSO_4 / CaF_2$  ratio higher than 3.

On the other hand, the formation of the melted phase in the  $CaO-C_2S-3C_2S \cdot 3CaSO_4-CaF_2$  pseudosystem, richer in  $CaO$  than the previously mentioned one, takes place at  $1.210^\circ C$  by peritectic reaction, with decomposition of fluorellestadite (40).

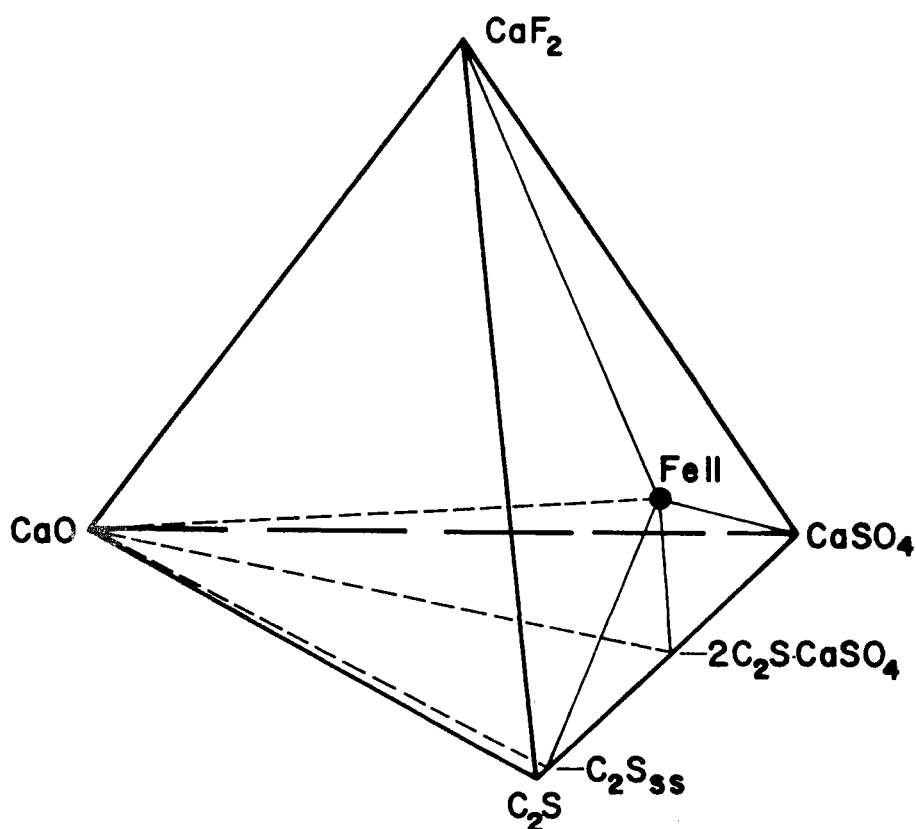


Fig. 1.- Fases sólidas compatibles con "Fell" a  $1.000^\circ C$  dentro del sistema  $CaO-SiO_2-CaF_2-CaSO_4$  (40).

Fig. 1.- Solid phases compatible with "Fell" a  $1.000^\circ C$  within the system  $CaO-SiO_2-CaF_2-CaSO_4$  (40).

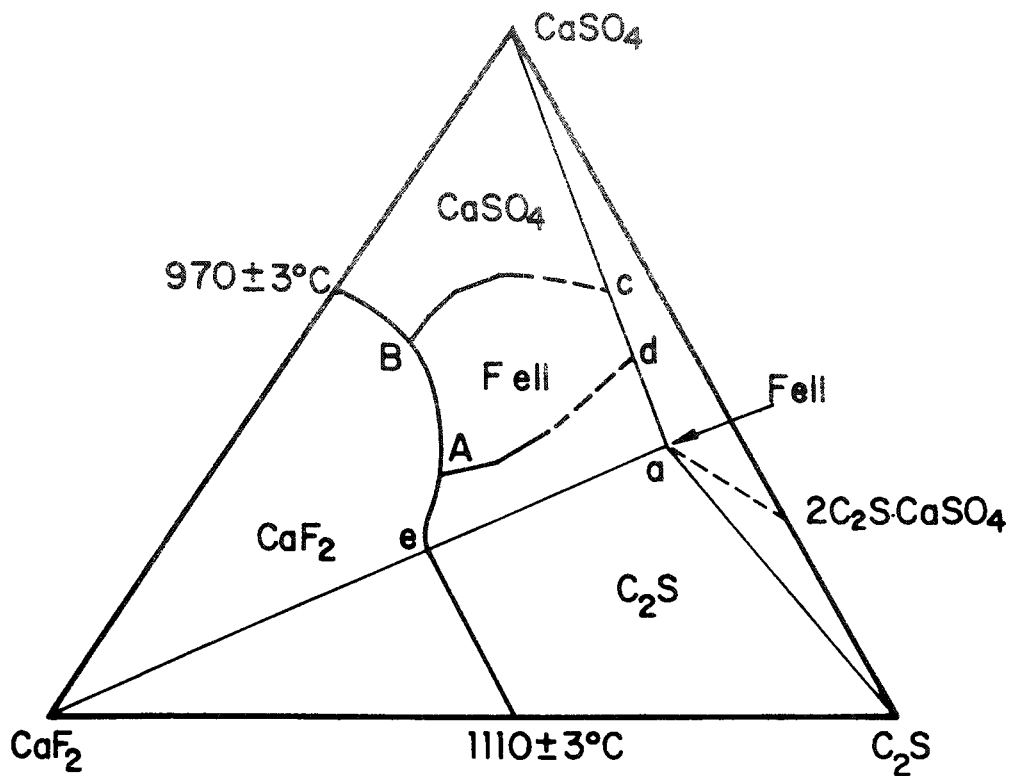


Fig. 2.- Superficie liquidus y compatibilidades subsolidus del sistema  $C_2S-CaSO_4-CaF_2$ .  
 $A = 1.054 \pm 2^\circ C$ ;  $B = 960 \pm 5^\circ C$ ;  $C = 1.205 \pm 10^\circ C$ ;  $D = 1.230 \pm 5^\circ C$  y  $E = 1.054 \pm 2^\circ C$  (40).

Fig. 2.- Liquidus surface and subsolidus compatibilities of  $C_2S-CaSO_4-CaF_2$  system.  
 $A = 1.054 \pm 2^\circ C$ ;  $B = 960 \pm 5^\circ C$ ;  $C = 1.205 \pm 10^\circ C$ ;  $D = 1.230 \pm 5^\circ C$  and  $E = 1.054 \pm 2^\circ C$   
 (40).

TABLA I (TABLE I)

Características de los correspondientes puntos invariantes en el sistema  $C_2S-CaSO_4-CaF_2$   
 (Characteristics of the invariant points corresponding to the  $C_2S-CaSO_4-CaF_2$  system)

Punto invariante (Invariant point)	Tipo de fusión (Melting mode)	Fases (Phases)	Temperatura (Temperature)	Composición (Composition)
a	peritético (peritectic)	$C_2S + Feli + CaF_2$	$1050 \pm 5^\circ C$	33% $CaF_2$ + 31% $C_2S$ + 36% $CaSO_4$
b	eutéctico (eutectic)	$CaF_2 + Feli + CaSO_4$	$960 \pm 5^\circ C$	30% $CaF_2$ + 12% $C_2S$ + 58% $CaSO_4$
c	eutéctico (eutectic)	$C_2S + Feli + CaSO_4$	$1205 \pm 5^\circ C$	2% $CaF_2$ + 29% $C_2S$ + 69% $CaSO_4$

Las secciones isotérmicas a 1.220, 1.250 y 1.300°C del subsistema ternario CaO-C<sub>2</sub>S-Fell se representan en las Figs. 3a, b y c, respectivamente.

*Isothermal sections at 1.220, 1.250 and 1.300°C of the CaO-C<sub>2</sub>S-Fell ternary subsystem are respectively shown in Figs 3a, b and c.*

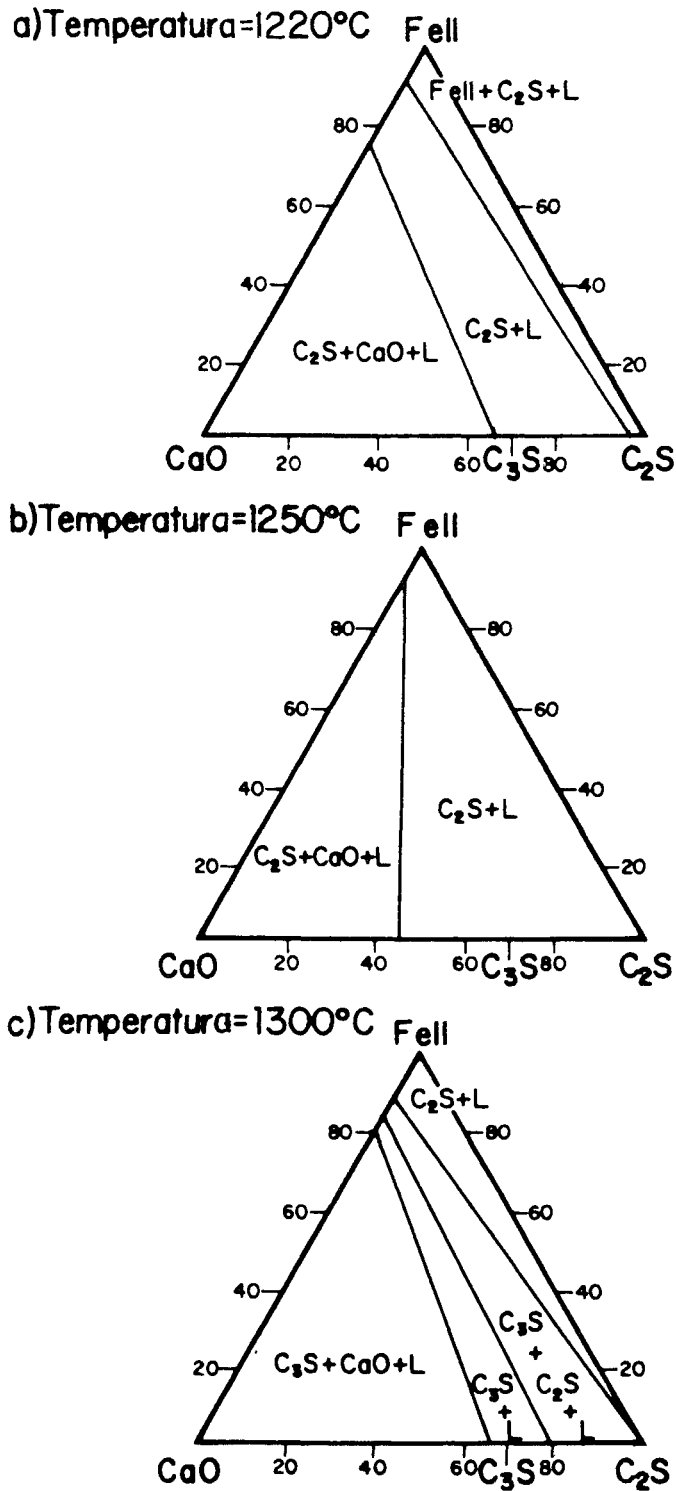


Fig. 3.- Secciones isotérmicas en el sistema CaO-C<sub>2</sub>S-Fell a: a) 1.220°C, b) 1.250°C y c) 1.300°C (40).  
 Fig. 3.- Isothermal sections of the CaO-C<sub>2</sub>S-Fell system at: a) 1.220°C, b) 1.250°C y c) 1.300°C (40).



A 1.220°C, temperatura ligeramente más alta que la de formación del líquido) se identifican los campos ternarios  $C_2S + CaO + \text{líquido}$  y  $Fell + C_2S + \text{líquido}$  y el campo primario de cristalización del  $C_2S_{ss}$  está ubicado entre ellos (ver fig. 3a).

A 1.250°C (Fig. 3b) la descomposición de la  $Fell$  es total, identificándose  $C_2S + \text{líquido}$  y  $C_2S + CaO$  en todas las composiciones estudiadas. Sin embargo, no se ha observado la presencia de silicato tricálcico.

El silicato tricálcico se forma a 1.300°C (fig. 3c), excepto en aquellas composiciones ricas en  $Fell$  y bajas en  $CaO$ .

El  $CaF_2$  y el  $CaSO_4$  tienen efectos opuestos sobre la estabilidad termodinámica del  $C_2S$  y del  $C_3S$ . En la formación de disoluciones sólidas, el  $CaSO_4$  aumenta el campo de estabilidad del  $C_2S$  a expensas del de  $C_3S$ . A su vez, el  $CaF_2$ , forma disoluciones sólidas con el  $C_3S$ , aumentando sus campos de estabilidad a expensas del de  $C_2S$ . Cuando ambos componentes, el  $CaF_2$  y el  $CaSO_4$ , actúan conjuntamente en las fases silicatos, forman también disoluciones sólidas, cuya naturaleza no es bien conocida, pero que pueden ser identificadas por las modificaciones que introducen en las polimorfías de ambos silicatos. Por ello, la temperatura de transformación  $\alpha_H' \rightarrow \alpha C_2S$ , disminuye en unos 70°C (40, 35), y el  $C_3S$  se estabiliza a temperatura ambiente.

Así, la formación de  $C_3S_{ss}$  en el pseudosistema  $CaO-C_2S-Fell$ , sólo es posible a temperaturas cercanas a 1.300°C. A más bajas temperaturas, el efecto estabilizante del  $CaSO_4$  sobre el  $C_2S_{ss}$  prevalece (40).

Sin embargo, en otras áreas del diagrama  $CaO-SiO_2-CaF_2-CaSO_4$ , más rico en  $CaF_2$ , la formación del  $C_3S$  puede ser posible a temperaturas más bajas que aquellas encontradas en el pseudosistema  $CaO-C_2S-Fell$ , debido al efecto mineralizador del  $CaF_2$ .

#### 4.2- Sistema $CaO-Al_2O_3-CaF_2-CaSO_4$

No existe componente cuaternario conocido en este sistema. Los ternarios son: los fluoraluaminatos y los sulfoaluaminatos.

Giménez Molina (39) determinó las fases compatibles en ese sistema a 1.100°C de temperatura (Fig. 4)), en el cual existe una fase fundida en el tetraedro, donde coexisten el  $CaF_2$  y el  $CaSO_4$ .

La adición de  $CaSO_4$  a las composiciones del sistema  $CaO-Al_2O_3-CaF_2$  para relaciones de  $C/A \geq 1$  produce la descomposición de los aluminatos y fluoroaluaminatos, y simultáneamente, la formación de  $C_4A_3\bar{S}$ .

At 1.220°C (temperature slightly higher than the melt formation), the  $C_2S + CaO + \text{Liquid}$  and  $Fell + C_2S + \text{Liquid}$  ternary fields are identified and the primary crystallization field of  $C_2S_{ss}$  is located between them (See Fig 3a).

At the temperature of 1.250°C (Figure 3b) the decomposition of  $Fell$  is total, being identified  $C_2S + \text{liquid}$  and  $C_2S + CaO + \text{liquid}$  in all the studied compositions. Tricalcium silicate, however, is not observed.

At 1.300°C (Fig. 3c) tricalcium silicate forms, except in those compositions rich in  $Fell$  and low  $CaO$  content.

As it has been already mentioned,  $CaF_2$  and  $CaSO_4$  have opposed effects on the thermodynamical stability of  $C_2S$  and  $C_3S$ . Through formation of solid solutions,  $CaSO_4$  enlarges the field of stability of  $C_2S$  at the expense of the  $C_3S$  one. In its turn,  $CaF_2$  forms solid solutions with  $C_3S$  enlarging its stability field at the expense of the  $C_2S$  one. When both compounds,  $CaF_2$  and  $CaSO_4$ , act jointly on the silicate phases, they form solid solutions as well, whose nature is not well known but which can be identified by the modifications they introduce in the polymorphs of both silicates. Hence, the temperature of the transformation  $\alpha_H' \rightarrow \alpha C_2S$  diminishes around 70°C (40,35), and  $C_3S$  stabilizes in rhombohedral form at room temperature.

Thus, the formation of  $C_3S_{ss}$  in the  $CaO-C_2S-Fell$  pseudosystem is only possible at temperatures close to 1300°C. At lower temperatures the stabilizing effect of  $CaSO_4$  over  $C_2S_{ss}$  prevails (40).

Nevertheless, in other areas of the  $CaO-SiO_2-CaF_2-CaSO_4$  diagram, richer in  $CaF_2$ , the formation of  $C_3S$  might be possible at temperatures lower than those found in the  $CaO-C_2S-Fell$  pseudosystem, due to the mineralizing effect of  $CaF_2$ .

#### 4.2- $CaO-Al_2O_3-CaF_2-CaSO_4$ System

There is no quaternary compound known in this system. The ternary compounds are fluoroaluminates and sulphoaluminate.

Giménez Molina (39) determined the compatible phases in this system at the temperature of 1.100°C (Fig. 4). At that temperature there exists a melted phase in the tetrahedro on where  $CaF_2$  and  $CaSO_4$  coexist.

The addition of  $CaSO_4$  to the compositions of the  $CaO-Al_2O_3-CaF_2$  system for  $C/A \geq 1$  ratios produces the decomposition of any aluminate or fluoroaluminate and simultaneously the formation of  $C_4A_3\bar{S}$ .

El  $C_4A_3\bar{S}$  es compatible con el CaO, con todos los aluminatos, incluyendo el  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  ( $C_{12}A_7$ ), pero es incompatible con el  $3CA \cdot CaF_2$ . Por otra parte, el  $C_{12}A_7$  es también compatible con CaO,  $CaF_2$ ,  $C_3A$ , CA y  $3CA \cdot CaSO_4$ , e incompatible con el  $CaSO_4$ .

El  $C_3A$  existe en un volumen muy limitado para las composiciones con un contenido de  $CaF_2$  inferior a 5,54 % en peso.

Los investigadores, no indican el campo de estabilidad del  $3CA \cdot CaF_2$  en el sistema cuaternario, ya que es incompatible, no sólo con el  $CaSO_4$ , sino también con el  $C_4A_3\bar{S}$ .

La fase líquida que se produce a menor temperatura en el sistema, 951°C, aparece en aquellas composiciones localizadas en el tetraedro  $CaO-CaF_2-3CA-CaSO_4-CaSO_4$ .

En el resto de los tetraedros, el primer líquido aparece a temperaturas comprendidas entre 1.310°C y 1.360°C, que son más bajas que las correspondientes a las composiciones de los sistemas  $CaO-Al_2O_3$  ó  $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ , con relaciones molares  $CaO/Al_2O_3 \geq 1$ , líquido.

$C_4A_3\bar{S}$  is compatible with CaO, with all the aluminates including  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  ( $C_{12}A_7$ ) but it is incompatible with  $3CA \cdot CaF_2$ . On the other hand  $C_{12}A_7$  is also compatible with CaO,  $CaF_2$ ,  $C_3A$ , CA and  $3CA \cdot CaSO_4$ , and incompatible with  $CaSO_4$ .

$C_3A$  exists in a very limited volume for compositions having  $CaF_2$  contents inferior to 5.54 % wt.

Authors do not find the stability field of  $3CA \cdot CaF_2$  in the quaternary system since it is incompatible not only with  $CaSO_4$  but also with  $C_4A_3\bar{S}$ .

The lowest temperature at which the melted phase appears, 951°C, occurs in those compositions located in the  $CaO-CaF_2-3CA-CaSO_4-CaSO_4$  tetrahedra.

In the rest of tetrahedra the first liquid happens at temperatures between 1.310°C and 1.360°C, which are lower than those at which compositions of  $CaO-Al_2O_3$  ó  $CaO-Al_2O_3-CaF_2$  systems, having molar ratios  $CaO/Al_2O_3 \geq 1$ , melt.

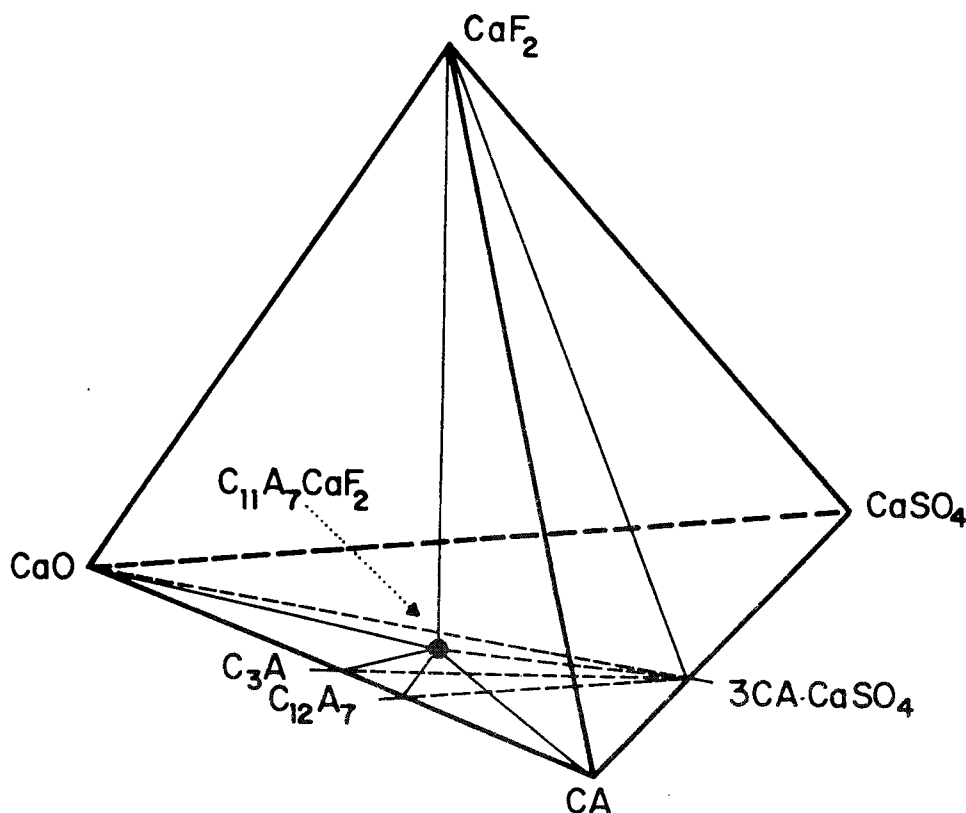


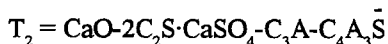
Fig. 4.- Fases compatibles en estado sólido en el sistema  $CaO-Al_2O_3-CaF_2-CaSO_4$  a 1.100°C (39).

Fig. 4.- Compatible phases (solid state) in the system  $CaO-Al_2O_3-CaF_2-CaSO_4$  at 1.100°C (39).

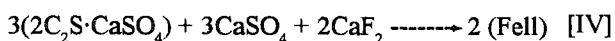
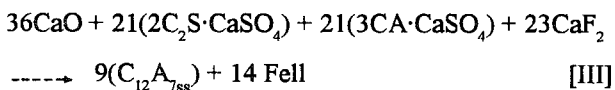
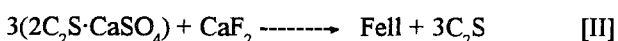
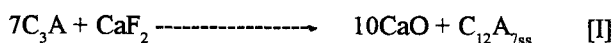
### 4.3- Sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>

Las relaciones de fases compatibles en estado sólido, en el área rica en CaO del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> a 1.050 y 1.100°C, se observan en las Figs. 5 y 6, respectivamente (46).

Los tetraedros compatibles en estado sólido a 1.000°C, en la zona más rica en CaO del diagrama CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>, son: (ver Fig 7).



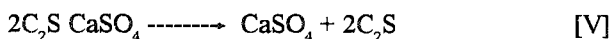
La adición de CaF<sub>2</sub> a la composición localizada en los tetraedros cuaternarios T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> y T<sub>3</sub>, provoca la aparición de C<sub>12</sub>A<sub>7ss</sub> y fluorellestadita. Estas fases aparecen a 1.050°C, de acuerdo con la siguiente secuencia de reacciones:



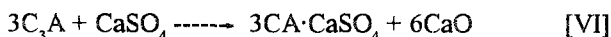
Las reacciones descritas muestran que, en presencia de C<sub>3</sub>A, se forma preferentemente el C<sub>12</sub>A<sub>7ss</sub> antes que la Fluorellestadita.

A 1.050°C, el 3CA·CaSO<sub>4</sub> y el C<sub>2</sub>S no son compatibles en cualquiera de los volúmenes primarios. La Fluorellestadita, sin embargo, es compatible con todas las fases presentes, excepto con el C<sub>3</sub>A.

La secuencia de reacciones de formación del C<sub>12</sub>A<sub>7ss</sub> y de la fluorellestadita, que tiene lugar a 1.100°C, es diferente de las descritas a 1.050°C. A 1.100°C, en presencia de CaF<sub>2</sub>, el 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub> se descompone de acuerdo con [V]



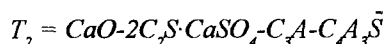
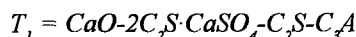
y el CaSO<sub>4</sub> reacciona con C<sub>3</sub>A de acuerdo a [VI]



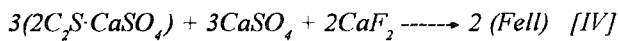
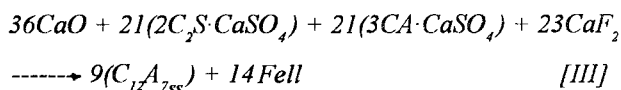
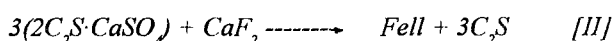
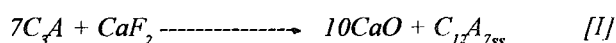
### 4.3- CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> System

The solid state compatible phase relationship in the CaO area of the CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> system at 1.050 and 1.100°C are respectively shown in Figures 5 and 6 (46).

At the temperature of 1.000°C, in the CaO area in the CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub> diagram the compatible tetrahedra in solid state are: (See Fig. 7)



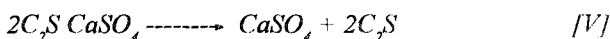
The addition of CaF<sub>2</sub> to compositions located in the quaternary tetrahedra T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> and T<sub>3</sub> provokes the appearance of C<sub>12</sub>A<sub>7ss</sub> and fluorellestadite. These phases appear at 1.050°C in according to the following reaction sequence:



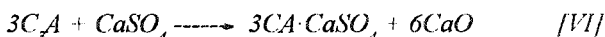
The described sequence of reactions shows that in the presence of C<sub>3</sub>A, C<sub>12</sub>A<sub>7ss</sub> forms preferably than Fluorellestadite.

At 1.050°C, 3CA·CaSO<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>S are not compatible in any of the primary volumes. Fluorellestadite, however, is compatible with all the present phases except with C<sub>3</sub>A.

The sequence of reactions of formation of C<sub>12</sub>A<sub>7ss</sub> and fluorellestadite which takes place at 1.100°C is different from that described at 1.050°C. At 1.100°C, in the presence of CaF<sub>2</sub>, 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub> decomposes in accordance with [V].



and CaSO<sub>4</sub> reacts with C<sub>3</sub>A according to [VI]



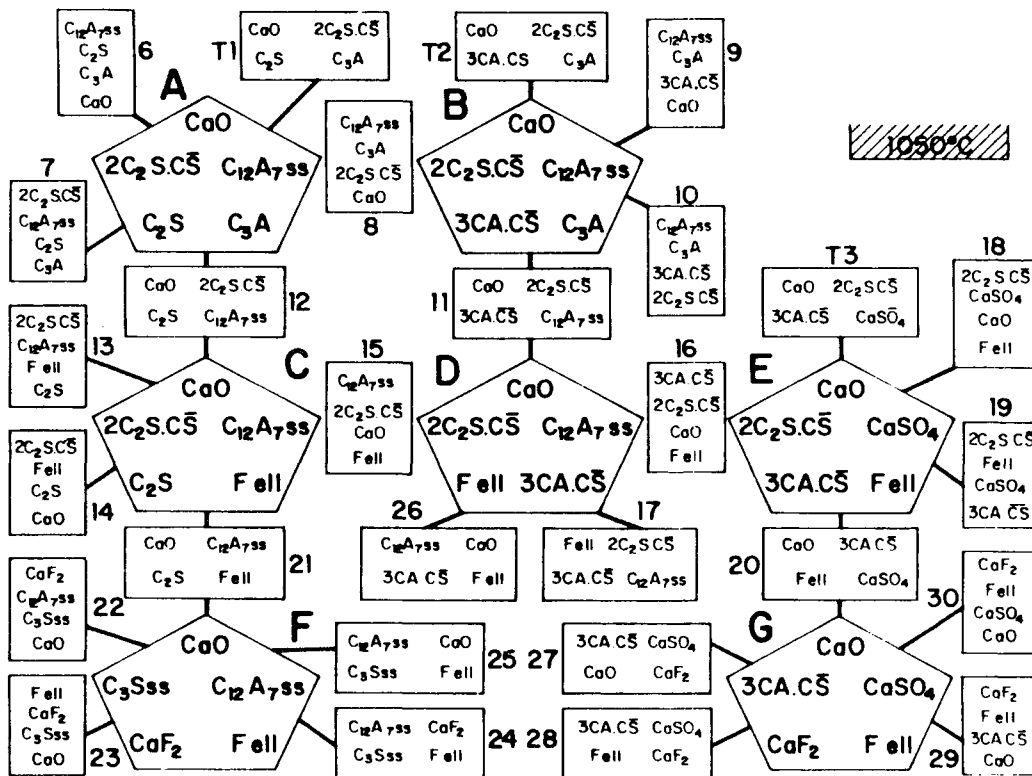


Fig. 5.- Relaciones de compatibilidad en estado sólido en el área rica en CaO del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$  a  $1.050^\circ\text{C}$  (46).

Fig. 5.- Solid state compatibility relationship in the CaO area of the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$  system at  $1.050^\circ\text{C}$  (46).

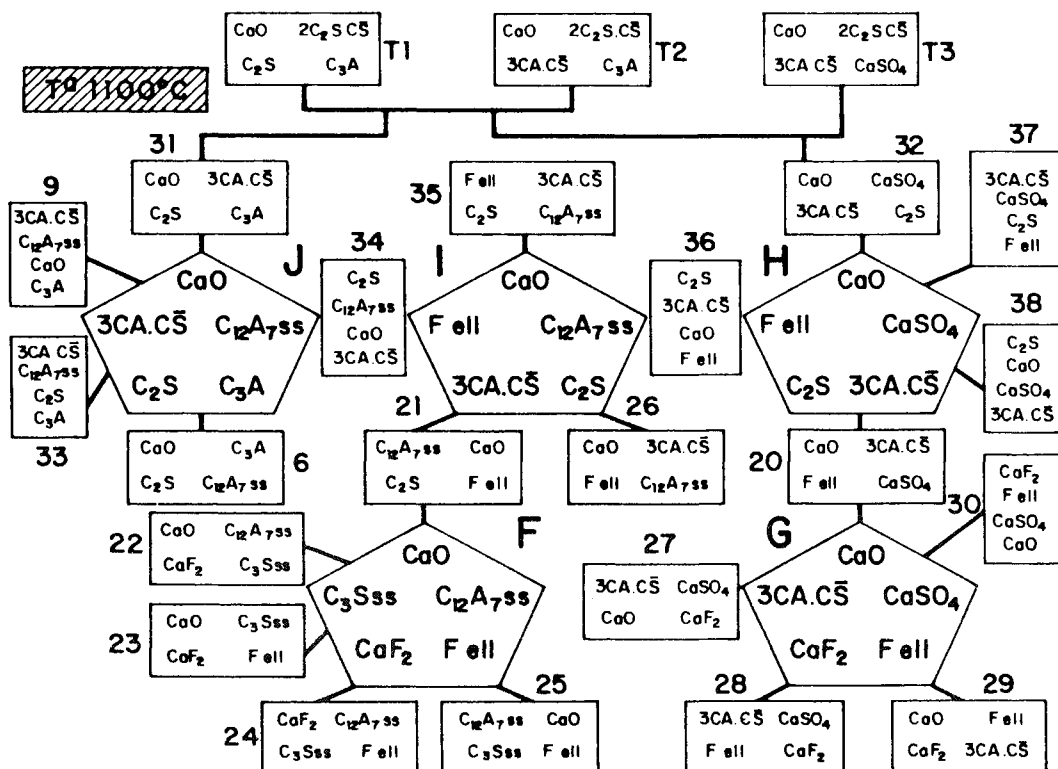


Fig. 6.- Relaciones de compatibilidad en estado sólido en el área rica en CaO del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$  a  $1.100^\circ\text{C}$  (46).

Fig. 6.- Solid state compatibility relationship in the CaO area of the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$  system at  $1.100^\circ\text{C}$  (46).

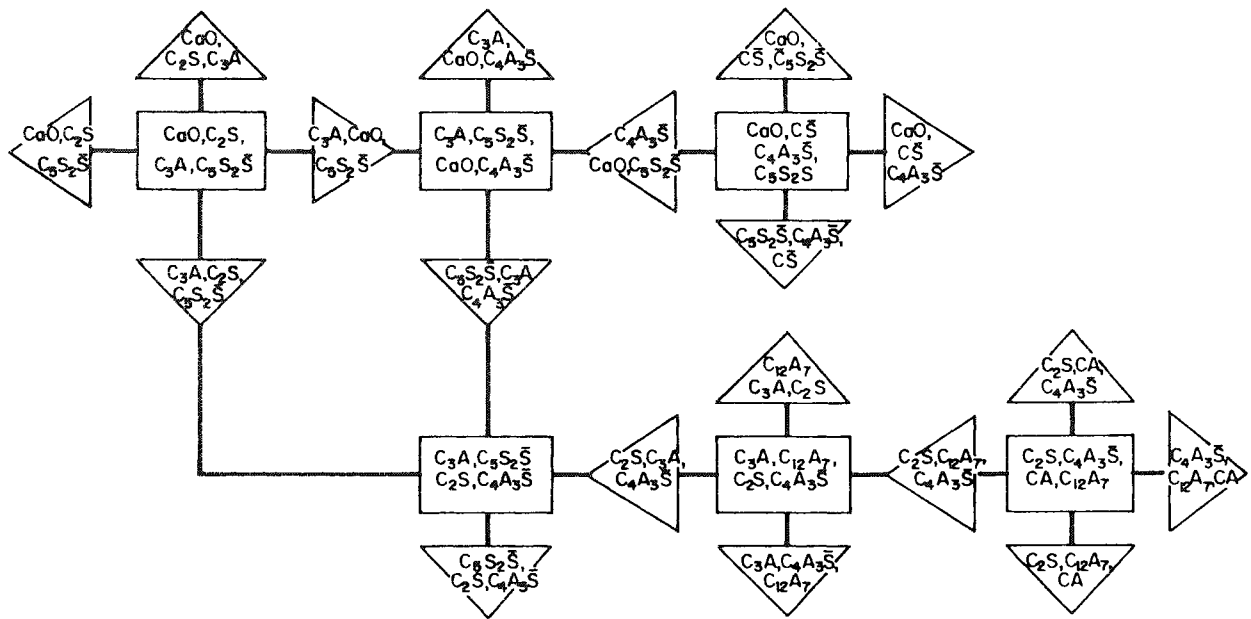
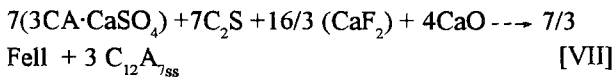


Fig. 7.- Diagrama esquemático de la relación de fases condensadas en la zona rica en cal del sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> a ~1.000°C (27).

Fig. 7.- Schematic diagram of the condensed phase relations in the high-lime portions of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> system at ~1.000°C (27).

Por esta razón, el aumento en la adición de CaF<sub>2</sub> a las composiciones localizadas en los tetraedros T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub> con relaciones molares Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaSO<sub>4</sub> > 3, provoca las reacciones [V][VI][I] y [VII]



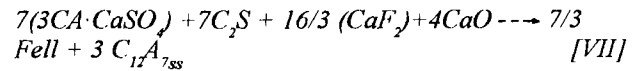
Cuando el CaF<sub>2</sub> se añade a composiciones localizadas en los tetraedros T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub>, con relaciones molares Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaSO<sub>4</sub> < 3, y las situadas en el tetraedro T<sub>3</sub>, se produce la reacción [V], seguida de la formación de fluorellestadita, a causa de la reacción del C<sub>2</sub>S con CaSO<sub>4</sub> y CaF<sub>2</sub>.

La fluorellestadita, también es compatible con todas las fases, excepto el C<sub>3</sub>A, el C<sub>2</sub>S es compatible a 1.100°C con el C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄.

Las Figs. 5 y 6 indican el volumen quinario F, a 1.050°C y a 1.100°C. Contiene C<sub>3</sub>S<sub>ss</sub> en equilibrio con CaO, C<sub>12</sub>A<sub>7ss</sub>, Fluorellestadite y CaF<sub>2</sub>.

El C<sub>3</sub>S<sub>ss</sub> se forma en aquellas composiciones en las cuales todo el CaSO<sub>4</sub> está combinado como fluorellestadite, y en las que existe suficiente CaF<sub>2</sub> para que todo el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aparezca como C<sub>12</sub>A<sub>7ss</sub>, además del necesario para formar fluorellestadite. Naturalmente, una parte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de fluorita, se incorporan dentro de la red del C<sub>3</sub>S. El C<sub>3</sub>S<sub>ss</sub> es

It is for this reason that the increasing addition of CaF<sub>2</sub> to compositions located in the tetrahedra T<sub>1</sub> and T<sub>2</sub>, having molar ratios Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaSO<sub>4</sub> > 3, subsequently provokes the reactions [V][VI][I] and [VII]



When CaF<sub>2</sub> is added to compositions located in the tetrahedra T<sub>1</sub> and T<sub>2</sub>, with molar ratios Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaSO<sub>4</sub> < 3, and those located in the tetrahedron T<sub>3</sub>, reaction [V] is produced followed by the formation of fluorellestadite due to the reaction of C<sub>2</sub>S with CaSO<sub>4</sub> and CaF<sub>2</sub>.

Fluorellestadite is also compatible with all phases except with C<sub>3</sub>A, C<sub>2</sub>S is compatible at 1100°C with C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄.

The quinary volume F, can be observed at 1050°C as well as 1100°C (see Figs. 5 and 6). It contains C<sub>3</sub>S<sub>ss</sub> in equilibrium with CaO, C<sub>12</sub>A<sub>7ss</sub>, Fluorellestadite and CaF<sub>2</sub>.

C<sub>3</sub>S<sub>ss</sub> is formed in those compositions in which all the CaSO<sub>4</sub> is combined as fluorellestadite and in which exists enough CaF<sub>2</sub> for all the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to appear as C<sub>12</sub>A<sub>7ss</sub> besides that needed for the formation of fluorellestadite. Naturally, a part of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and fluorine enter into the C<sub>3</sub>S lattice. C<sub>3</sub>S<sub>ss</sub> is compatible at these temperatures with fluorellestadite while it is

compatible a esas temperaturas con la fluorellestadita, mientras que es incompatible con el resto de los compuestos que contienen  $\text{CaSO}_4$ , tal como el  $3\text{CA CaSO}_4$  o el  $2\text{C}_2\text{S CaSO}_4$ .

La formación de  $\text{C}_3\text{S}_{\text{ss}}$  a esas temperaturas es posible gracias a la formación de disoluciones sólidas de iones  $\text{F}^-$  y  $\text{Al}^{3+}$  dentro de la estructura del  $\text{C}_3\text{S}$ , lo que ha sido descrito por Shame y colab. (42). La presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hace posible la formación del mencionado silicato cuando el  $\text{CaF}_2$  y el  $\text{CaSO}_4$  actúan como mineralizadores. En este caso, el efecto estabilizador del  $\text{CaSO}_4$  sobre el  $\text{C}_2\text{S}$  en el pseudosistema  $\text{CaO-C}_2\text{S-Fell}$  (40), se inhibe, favoreciéndose la estabilidad termodinámica del  $\text{C}_3\text{S}$  respecto al  $\text{C}_2\text{S}$ .

La formación del primer líquido sucede a los  $1.170^\circ\text{C}$  para las composiciones localizadas en el volumen quinario F y alrededor de  $1.200^\circ\text{C}$  para los quinarios I y H. La participación de la fluorellestadita es esencial en todas esas fusiones aún cuando la composición exacta de la fase fundida no es conocida todavía.

Se ha demostrado la importancia como fundente del  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{CaF}_2$ , en la zona rica en cal del sistema C-A-S, ya que reduce en  $300^\circ\text{C}$  la temperatura de aparición del primer líquido.

#### 4.4.- Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$

La adición de  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaSO}_4$  a las composiciones localizadas en el área de interés para la Química del Cemento en el sistema C-A-S-F, no presenta un efecto mineralizador sustancialmente diferente a los ya descritos para las composiciones del sistema ternario C-A-S.

De acuerdo con los trabajos de Ye Quing y Colab. (43), tanto el ión  $\text{F}^-$  como el  $\text{SO}_4^{2-}$ , entran en disolución sólida en las estructuras del  $\text{C}_3\text{S}$  o alita, modificando sus morfologías, la polimorfía estable a temperatura ambiente y su estabilidad térmica.

Así, las solubilidades de los iones  $\text{F}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en la estructura del  $\text{C}_3\text{S}$  y de la alita, son mutuamente dependientes: mientras la solubilidad del  $\text{F}^-$  aumenta, la del  $\text{SO}_4^{2-}$  disminuye y viceversa. La polimorfía del  $\text{C}_3\text{S}$  o alita, obtenidos a temperatura ambiente, depende de la proporción de iones  $\text{F}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  disueltos. Incluso la forma romboédrica puede ser estabilizada a temperatura ambiente (39, 43, 44).

Los mismos autores (43), describen también cambios en la morfología de los cristales de la alita por efecto

*incompatible with the other compounds containing  $\text{CaSO}_4$ , such as  $3\text{CA CaSO}_4$  or  $2\text{C}_2\text{S CaSO}_4$ .*

*The formation of  $\text{C}_3\text{S}_{\text{ss}}$  at these temperatures is possible due to the formation of solid solutions of  $\text{F}^-$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions into  $\text{C}_3\text{S}$  structure, already described by Shame et al. (42). The presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  makes possible the formation of the said silicate when  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaSO}_4$  act as mineralizers. In this case the stabilizing effect of  $\text{CaSO}_4$  on  $\text{C}_2\text{S}$ , noticed in the  $\text{CaO-C}_2\text{S-Fell}$  pseudosystem (40), is inhibited and the thermodynamical stability of  $\text{C}_3\text{S}$  with regard to  $\text{C}_2\text{S}$  is improved.*

*The formation of the first liquid occurs at  $1.170^\circ\text{C}$  for compositions located in the quinary volume F and around  $1.200^\circ\text{C}$  for compositions located in the quinary volumes I and H. The participation of fluorellestadite is essential in all these fusions although the exact composition of the melted phase is not still known.*

*The fluxing effect of  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaF}_2$  in the area rich in lime of the C-A-S system has been proved to be important as the temperature reduction for the appearing of the first liquid is close to  $300^\circ\text{C}$ .*

#### 4.4.- $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$ System

*The addition of  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaSO}_4$  to compositions located in the area of interest for the cement chemistry of the C-A-S-F system does not have a substantially different mineralizing effect from that already described for the compositions located in the C-A-S ternary system.*

*According to the works of Ye Quing et al (43) both  $\text{F}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions enter into solid solution in the structures of  $\text{C}_3\text{S}$  or Alite modifying their morphology, the stable polymorph at room temperature and its thermal stability.*

*Thus the solubilities of the  $\text{F}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions in the structure of  $\text{C}_3\text{S}$  and Alite are mutually dependent - as the solubility of  $\text{F}^-$  increases, that of  $\text{SO}_4^{2-}$  decreases and vice versa. The polymorph of  $\text{C}_3\text{S}$  or Alite obtained at room temperature depends on the proportion of  $\text{F}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions dissolved. Even it can be stabilized in rhombohedral form at room temperature (39,43,44).*

*The same authors (43) also describe changes in the morphology of the Alite crystals by the effect of  $\text{F}^-$  and*

de los iones  $F^-$  and  $SO_4^{2-}$ ; los cristales de alita se extienden en el plano (0 001) y aparecen en forma de placas .

El  $CaF_2$  y el  $CaSO_4$ , modifican también la primera temperatura de aparición del líquido (1.338°C) en el sistema cuaternario C-S-A-F, además de sus propiedades físicas.

En este aspecto, la adición de  $CaF_2$  y  $CaSO_4$  a los crudos del cemento gris produce una fase líquida a 1.175°C (45). La Fluorellestadita es el principal componente de esa fase líquida, cuya composición aproximada es:  $CaO$  54 % (en peso),  $Al_2O_3$  4%,  $Fe_2O_3$  3%,  $SiO_2$  11 %,  $CaF_2$  4 %, y  $CaSO_4$  24% (46). Las propiedades de esta fase líquida aún no han sido determinadas, aunque su validez se ha demostrado a escala industrial. Es posible obtener clínkeres con fase líquida de esa composición y con un alto contenido de alita a temperaturas tan bajas como 1.300-1.350°C (48, 49).

Los ATD estudiados demuestran que la temperatura de fusión de la fluorellestadita disminuye por la adición del 1%  $Fe_2O_3$  + 1%  $Al_2O_3$  (1.180°C) y por la adición del 1%  $Fe_2O_3$  + 1%  $Al_2O_3$  + 0,5 MgO (1.160°C) (40).

El  $CaF_2$  y  $CaSO_4$  modifican las propiedades de la fase líquida del clínker. De acuerdo con Timashev (15), tanto el F como el S disminuyen la tensión superficial y la viscosidad del líquido cuaternario. La variación de la viscosidad del líquido se relaciona exponencialmente con la velocidad de disolución del  $CaO$  y de la belita.

Se ha demostrado experimentalmente que la adición de  $CaF_2$  y  $CaSO_4$  a la fase líquida cuaternaria, aumenta su fluidez (41).

La Tabla II muestra los valores de la viscosidad del fundido cuaternario  $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$  obtenido a

$SO_4^{2-}$  ions. The Alite crystals extend all over the plane (0 001) and appear in form of plaques.

$CaF_2$  and  $CaSO_4$  modify the temperature of the first appearance of liquid (1.338°C) in the quaternary system (C-S-A-F) as well as its physical properties.

In this way the addition of  $CaF_2$  and  $CaSO_4$  to grey cement raw meals produces a melted phase at 1.175°C (45). Fluorellestadite is the main compound of such a liquid whose approximate composition is:  $CaO$  54 wt %,  $Al_2O_3$  4 wt %,  $Fe_2O_3$  3 wt %,  $SiO_2$  11 wt %,  $CaF_2$  4 wt %,  $CaSO_4$  24 wt % (46). The properties of this melt have not still been determined although its validity has been proved at industrial scale. Clinkers having this liquid phase and a high content of alite can be obtained at temperatures as low as 1.300-1.350°C (48, 49).

ATD studies show that the fusion temperature of fluorellestadite is indeed diminished by the addition of 1%  $Fe_2O_3$  + 1%  $Al_2O_3$  (1.180°C) and by the addition of 1%  $Fe_2O_3$  + 1%  $Al_2O_3$  + 0,5 MgO (1.160°C) (40).

$CaF_2$  and  $CaSO_4$  modify the properties of the liquid phase of clinker. According to the works of Timashev (15), both F and S diminish the surface tension and the viscosity of the quaternary melt. The variation of the viscosity of the melt is exponentially related to the rate of dissolution of  $CaO$  and belita.

It has been experimentally proved that the addition of  $CaF_2$  and  $CaSO_4$  to the quaternary liquid phase increases its fluidity (41).

Table II shows the values of viscosity of the  $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$  quaternary melt, obtained at temperatures

TABLA II (TABLE II)

Viscosidad de las fases del clínker a diferentes temperatura  
(Viscosity of phases of clinker under different temperatures)

Número de la muestra (Specimen number)	Mineralizador (Mineralizer)		Valor de la viscosidad en PaS (Viscosity value, at PaS)			
	$CaF_2$ %	$CaSO_4$ %	1.340°C	1.350°C	1.400°C	1.450°C
1	0	0	0,115	0,112	0,068	0,040
2	1	0	0,074	0,070	0,049	0,040
3	1	3	0,065	0,064	0,040	0,033

temperaturas entre 1.340°C y 1.450°C, cuando el  $\text{CaF}_2$  y  $\text{CaSO}_4$  están presentes (44). Los valores mínimos de la viscosidad corresponden siempre a la de la suma de ambos fundentes.

La eficacia del par mineralizador es máxima a 1.340°C de temperatura, disminuyendo la  $\mu$  del fundido en un 43% aproximadamente, y mínima a 1.450°C, en la que la viscosidad disminuye cerca del 17%.

## 5.-PRODUCCIÓN DE UN NUEVO CLINKER Y CEMENTO UTILIZANDO FLUORITA Y YESO. EXPERIENCIA INDUSTRIAL

El efecto de la acción de los fluoruros y sulfatos sobre el proceso de clinkerización, ha sido citado con frecuencia en la literatura especializada, en relación a trabajos de laboratorio, pero poco en aplicaciones a escala industrial. Tales compuestos son utilizados, en general, cuando se desean unas características diferenciadas del cemento portland tradicional; por ejemplo en el caso de cementos de fraguado o endurecimiento rápido, alta resistencia, expansivos, etc. En términos generales, las fases obtenidas en tales procesos son las mismas de los cementos convencionales, adaptadas -más o menos- a conseguir el fin deseado, con compuestos que no se suelen encontrar en clínkeres tradicionales (22, 49, 50, 51, 52), tales como el  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$  o el  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ , por ejemplo.

Los autores del artículo han efectuado diversas pruebas industriales en distintas fábricas españolas, según los procedimientos descritos en (10)(11) y (12). Se obtuvieron clínkeres tecnológicamente válidos a temperaturas inferiores a 1.400°C, en los cuales los fluoruros y sulfatos son capaces de combinarse con los silicatos cálcicos para formar una nueva fase líquida que sustituye parcialmente y mejora la tradicional.

Los resultados obtenidos han confirmado los estudios efectuados en el Laboratorio. En particular, en los casos de fabricación de cemento blanco través del nuevo proceso, es necesario afrontar unos gastos que no se realizan en el proceso habitual (p. ej.: coste de la fluorita y del  $\text{CaSO}_4$ ), el balance global da un ahorro superior al 10%.

Asimismo, el nuevo proceso contribuye a la disminución del riesgo de contaminación ambiental, dado que se produce un 73% menos de emisión de polvo.

Se ha comprobado que, frente a medios sulfáticos y agua de mar, la durabilidad de los morteros y hormigones realizados con este cemento es muy

between 1.340°C and 1.450°C, when  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaSO}_4$  are present (44). The minimum viscosity values always correspond to the joint addition of both fluxes.

The effectiveness of the mineralizing pair is maximum at the temperature of 1340°C diminishing the  $\mu$  of the melt by 43% approximately, and minimum at 1.450°C with a viscosity decrease close to 17%.

## 5.-PRODUCTION OF A NEW WHITE CLINKER AND CEMENT MANUFACTURED WITH FLUORSPAR AND GYPSUM AS ADDITIVES. THE INDUSTRIAL EXPERIENCE

The effect of fluorides and sulfates on the clinkering process has often been cited in the literature in relation to laboratory-scale experiments, but little has been published on industrial-scale applications. Such compounds are generally used where the desired features of the cement to be manufactured differ from standard portland cement: such is the case, for instance, of rapid-setting or hardening, high strength, expanding or self-stressing cements, etc. Broadly speaking, the phases obtained in such processes are the same as in conventional cements, adapted more or less to meet the desired purpose, as well as other compounds not usually found in traditional clinkers (22, 49, 50, 51, 52) such as  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$  or  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ , for example.

The authors of this paper have been developed several industrial tests in Spanish factories according to the methods above described (10)(11) and (12). The clinkers obtained were technologically acceptable at temperature before 1400°C, in which the fluorides and sulfates are able to combine with the calcium silicates to form a new liquid phase that partially substitutes and improves on the conventional liquid phase.

The results obtained have confirmed laboratory research. Although in new manufacturing process, there are costs not existing in traditional process, total cost balance, gives a save greater than 10%.

Likewise, new process contributes to decrease environmental pollution because dust emission is 73% less.

Mortars and concretes durability, tested with this cement is superior, in general, to that obtained with ordinary white cement. So, while, mortar specimens



superior a la obtenida con el empleo del cemento blanco habitual. Así, mientras que una serie de probetas de mortero fabricadas con estos cementos tradicionales se desintegran totalmente a los 56 días de estar inmersas en una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o después de 90 en agua de mar, las probetas hechas con el nuevo cemento continuaban intactas casi dos años después (8, 48).

Las resistencias mecánicas que desarrollan las probetas elaboradas con el nuevo cemento son un 10-12% superiores a las obtenidas con el cemento tradicional.

*done with these cements are disintegrated at 56 days of immersion in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution or after 90 days immersion in sea water, specimens done with the new cement remain intact almost two year later (8, 48).*

*Mechanical strengths developed by specimens done with the new cement are 10-12% greater than those obtained with ordinary cement.*

## 6.-BIBLIOGRAFÍA

- (1) M<sup>a</sup> T. BLANCO Y T. VÁZQUEZ: *Materiales de Construcción* 181, 55-64, (1981)
- (2) M<sup>a</sup> T. BLANCO Y T. VÁZQUEZ: *Informes de la Construcción* 181, 45-19, (1981)
- (3) A. PALOMO, M<sup>a</sup> T. BLANCO Y T. VÁZQUEZ: *Cement and Concrete Research (USA)*. V.14,Nº3; 397-406 (1984)
- (4) T. VÁZQUEZ, M<sup>a</sup> TERESA BLANCO, A. PALOMO Y F. PUERTAS: *Tonin. Zeit.* V. 109, Nº10, 752-755, (1985)
- (5) M. PÉREZ, F. TRIVIÑO Y T. VÁZQUEZ: *Tonin. Zeit.* V. 109. Nº 11, (1985)
- (6) M<sup>a</sup> T. BLANCO, T. VÁZQUEZ Y A. PALOMO. *Cement and Concrete Research (USA)* V.16, Nº1, 97-104 (1986)
- (7) A. PALOMO, M<sup>a</sup> T. BLANCO Y T. VÁZQUEZ: *Silicates Industriels (Bélgica)*.V.III, 21-31 (1988).
- (8) M.T. BLANCO, S. GARCIA, S. GIMENEZ, A. PALOMO, F. PUERTAS, T. VÁZQUEZ: *Cement and Concrete Research* vol. 14, nº 6, 1177-1184, (1994)
- (9) M<sup>a</sup> T. BLANCO Y T. VÁZQUEZ: *Materiales de de Construcción* 181, 55-64, (1981).
- (10) T. VÁZQUEZ Y M. TERESA BLANCO: *Patente Año 1983 Número: 522.397 del CSIC (España)*
- (11) T. VÁZQUEZ, M<sup>a</sup> T. BLANCO Y A. PALOMO: *Patente Año 1985. Número: 542.691 del CSIC (España)*
- (12) M<sup>a</sup> T. BLANCO, T. VÁZQUEZ, A. PALOMO, F. PUERTAS; S. GIMÉNEZ: "Mejoras introducidas a la patente 542.691. Año: 1990. Número: 90001906.( España)
- (13) G. K. MOIR and F. P. GLASSER: *9th Inter. Congr. on the Chem. of Cement.* , v I, ( New Delhi).125.(1992)
- (14) A.K. CHATTEERJE: *World Cement Technology*, 126 (1979)
- (15) V.V. TIMASHEV: *7th Inter. Congr. on the Chem. of Cement.(París)*. vol. I, 3/1-3/19.(1980)
- (16) W. GUTT: *5th ICCS*, v. I, 93-105.(1968)
- (17) J.H. WELCH and W. GUTT: *4th ICCS*, v I, 59-68.(1960)
- (18) A. MÜLLER: *Tonind. Ztg. Keram - Rundsch* , 53, 1481-1483.(1929)

- (19) W. WEISWEILER and W. DALLIBOR: Zement -Kalk - Gips N° 5 127-132 .(1992)
- (20) R. BUCCHI: 7<sup>th</sup> Int. Cong. on Chem. Cement.8 París). vol. I. I-1/1 - I-1/44.(1980)
- (21) H.N. CHRISTENSEN, V. JOHANSEN: 7<sup>th</sup> Int.Cong. on Chem. Cement.( París). vol. II (I-1/I-5), Paris, .(1980)
- (22) W.A. KLEMM, I. JAWED: 7<sup>th</sup> Int.Cong. on Chem. Cement. v II, (I-150/I-155), Paris.(1980)
- (23) V. JOHANSEN, H.N. CHRISTENSEN: Cem. and Concr. Res. Vol. 9, pp. 1-6.(1979)
- (24) H.N. CHRISTENSEN, V. JOHANSEN: Cement Production and Use. 55-69; Publications Department Engineering Foundation; Publ. n° 79-08; Ed. Jan skalny, New York, USA,(1974)
- (25) A.J. BLANK: Concrete (Cement Mill Section), 49 (6), 182 (1941)
- (26) W. GUTT, M.A. SMITH: British Ceram. Soc. Vol 67, 487 (1968)
- (27) Y.B. PLIEGO-CUERVO, F.B. GLASSER: Cement and Concrete Research, Vol 9, 51 (1979)
- (28) F.P. GLASSER, J. MARR: Cement and Concrete Research. Vol 10, 753 (1980)
- (29) C. GILIOLI, F. MASSAZZA, M. PEZZUOLI: Il Cemento, 2, 109 (1972)
- (30) SUDAGEN, CHEN WELQING, HUANG QIXIU, MAL HUO, ZHENG LIQIANG: 9Th International Congress on the Chemistry of Cement (New Delhi, India) Vol II, 322 (1992)
- (31) W. GUTT, M.A. SMITH: Cement Technology, 2, 143 (1971)
- (32) J. STRUNGE, D. KNOFEL: Zement-Kalk-Gips, 38, p. 150 (1985); Zement-Kalk-Gips, 38, p. 441 (1985); Zement-Kalk-Gips, 39, p. 380 (1986), Zement-Kalk-Gips, 43, 199 (1990)
- (33) I. JAWED, J. SKALNY: Cement and Concrete Research, vol. 7 719 (1977)
- (34) I. DE LA CRUZ, T. VÁZQUEZ, O. FERNANDEZ-PEÑA: Materiales de Construcción, 36 n° 201, 25 (1986)
- (35) R. KLEMENT: Naturwiss, 27 57-58.(1939)
- (36) E.R. KREIDLER and F.A. HUMMEL: The American Mineralogist, vol. 55 170-184.(1970)
- (37) M.T. BLANCO-VARELA and T. VÁZQUEZ: Materiales de Construcción. 55-64.(1981)
- (38) C. GILIOLI, F. MASSAZZA and M. PEZZUOLI: Cement and Concrete Research vol 9, 295-302, (1979).
- (39) S. GIMENEZ: Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Madrid (España). (1993)
- (40) S. GIMENEZ, M.T. BLANCO-VARELA, J. MARR. and F.P. GLASSER: Advances in Cement Research, vol. 4, no.4, 81-86.(1991/2)
- (41) DAMAO TONG and ZONGSHOU LIN: 8th Inter. Congr. on the Chem. of Cement. Rio de Janeiro (1986), vol.2, 117-121 (1986).
- (42) E.G. SHAME, F.P. GLASSER: Br. Ceram. Trans. J., 86, 13-17, (1987).
- (43) YE QUING, KONG JIANMIN y LIU BAOYUAN: 9th Inter. Congr. on the Chem. of Cement. (New Delhi) vol.2, . 342-350.(1992)
- (44) G.K. MOIR: World Cement 374-382.(1982)
- (45) M.T. BLANCO-VARELA, T. VÁZQUEZ., A. PALOMO: Materiales de Construcción n° 189, 45-54.(1983)
- (46) S. JIMENEZ-MOLINA y M.T. BLANCO-VARELA: Cement and Concrete Research, Vol. 25 n° 4 870-882 ( 1995).

- (47) W. GUTT y G. OSBORNE: Trans. Brit. Ceram. Soc. Vol. 69, n° 3 125-130 (1970).
- (48) S. JIMENEZ, S. GARCÍA , M. T. BLANCO-VARELA y A. PALOMO: Cement and Concrete research Vol. 22, 793-803 (1992).
- (49) W.A. KLEMM, J. SKALNY: Cements Research Progress, 259-291, (1976).
- (50) V. JOHNSANSEN, T.V. KONZHETSOVA: 9th Inter. Congr.on the Chem. of Cem ( New Delhi), Vol 1, 49-79, (1992).
- (51) D. KNÖFEL, J.F. WANG: Tonindustrie Zeitung, Vol 117, n°4,pp 166 - 175. (1993)
- (52) DAMO TONG, ZONGHOU LIN: 8th Int. Congr. on the Chem. of Cem. Vol II, p. 120, Rio de Janeiro (1986)

\* \* \*

## publicación del IETCC/CSIC

**R. J. NEUTRA**

**Vida, pensamiento y obra del genial arquitecto**

Las viviendas humanas —desde las más modestas hasta las mejor equipadas— han servido de base a los progresivos métodos de investigación clínica, con los que Mr. J. Neutra ha pretendido descubrir la intimidad más recóndita de la vida humana. Los temas preferidos en sus estudios han sido las residencias infantiles, los jardines de la infancia, los sanatorios para niños, los centros de recreo juvenil y, en general, todas las variantes de los centros docentes. Siempre aplicó las formas a condiciones muy específicamente humanas, y siguió con apasionada atención los resultados que las distintas percepciones sensoriales motivaban en el sistema nervioso y endocrino de los hombres, de las mujeres y de los niños. Para Mr. Neutra, lo que cuenta, a la hora de la verdad, es el reflejo humano.

Un volumen encuadernado en tela de 21 x 27,5 cm, compuesto de 231 páginas y 217 fotos, dibujos y figuras de línea.

