

Solubilidad sólida del MgO en los silicatos cálcicos del clínker portland. Efecto del CaF₂

Solid solubility of MgO in the calcium silicates of portland clinker. The effect of CaF₂

S. MARTÍNEZ, F. PUERTAS y A. PALOMO
ICCET/CSIC/ESPAÑA

Fecha de recepción: 24-II-92.

RESUMEN

Se ha determinado por DRX y EDX la solubilidad sólida del MgO en los silicatos cálcicos del clínker portland. Se ha comprobado, así mismo la influencia que sobre dicha solubilidad tiene la presencia de CaF₂.

El límite de disolución sólida del MgO en el C₃S a 1.275° C se sitúa alrededor del 1.0 % en peso, estabilizándose la forma triclinica II. La presencia de CaF₂ no altera el valor máximo de MgO solubilizado en este silicato, aunque si se produce la estabilización del polimorfo triclinico II a contenidos menores de MgO (entre 0.3 - 0.6 % en peso). La cantidad máxima de MgO solubilizado en el βC₂S a 1.050° C se sitúa en torno al 0.5 % en peso. Este valor no se ve modificado por la presencia de CaF₂.

SUMMARY

The solid solubility of MgO in the calcium silicates of portland clinker has been determined by XRD and XDS. The influence that the presence of CaF₂ has on said solubility has also been verified.

The solid solution limit of MgO in C₃S at 1.275° C lies at about 1.0 % wt, where the triclinic form II stabilizes. The presence of CaF₂ does not alter the maximum value of the MgO solubilized in that silicate, although there does take place the stabilization of the triclinic polymorph II at lower MgO contents (between 0.3 - 0.6 % wt). The maximum amount of solubilized MgO in βC₂S at 1.050° C lies around 0.5 % wt. This value does not change by the presence of CaF₂.

INTRODUCCIÓN

Es sabido que los cristales grandes de óxido de magnesio libre en el clínker, producen como consecuencia de su hidratación un producto expansivo (Mg(OH)₂) en la pasta de cemento que puede llegar incluso a afectar a su estabilidad de volumen. Es por ello por lo que en las normativas de todos los países se limita el contenido de MgO en el cemento hasta su máximo que oscila entre el 3-6 % en peso. Por otra parte, la presencia de MgO en el crudo de cemento puede tener también aspectos muy beneficiosos: el MgO es un fundente (1), y además mejora la aptitud a la cocción de los crudos y acelera la velocidad de combinación de cal.

INTRODUCTION

It is known that the presence of large crystals of free magnesium oxide gives rise, as a result of its hydration, to an expansive product [Mg(OH)₂] in the cement paste that can even affect its volume stability. This is why, in the regulations of all countries, the MgO content in cement is limited down to a maximum which varies between 3-6 % wt. On the other hand, the presence of MgO in the cement raw materials can also show very beneficial aspects: MgO is a flux (1) and it also improves the burnability of raw mixes and accelerates the rate of lime combination.

La periclase, que se puede presentar en el clínker en forma de grandes cristales idiomorfos o como pequeños cristales dendríticos (2), se encuentra normalmente en clínkeres con contenido en MgO superiores al 2 %. Para contenidos en MgO inferiores al 2 % este MgO se solubiliza en los constituyentes básicos del clínker portland. En la fase líquida del clínker portland es donde se incorpora la mayor parte de MgO, pudiendo incluso llegar a solubilizar hasta un 8 % en peso de la masa total del fundido (3).

Muchos autores (4) (5) (6) han estudiado el límite de disolución sólida del MgO en las fases silicato del clínker a diferentes temperaturas. Así, por ejemplo, el máximo contenido de MgO en la fase alítica es una fracción constante del MgO de la masa total del clínker con un rango $0 \leq \text{MgO} \leq 3$ % en peso. Valores numéricos de esta fracción son 0.75 [Yamaguchi y Tagasaki (4)] y 0.63 [Kristmann (5)].

En la fase belítica, la cantidad de MgO solubilizada es 0.25 - 0.35 veces el contenido de MgO total en el clínker, estando el límite de disolución sólida en el rango de $0 \leq \text{MgO} \leq 2$ % (5). Coexistiendo alitas y belitas el Mg se incorpora preferentemente en la fase alítica.

Un aspecto importante a mencionar es la dificultad en algunos casos de disponer de materias primas con bajos contenidos en Mg, ya sean rocas calcáreas, materiales arcillosos, etc., aptos para la fabricación de clínkeres portland. Estudios por tanto, orientados a lograr una mayor incorporación de Mg en las fases del clínker portland, tienen un gran interés no sólo científico sino también tecnológico. Es en esta temática donde se encuentran los trabajos de investigación presentados en este artículo. El CaF_2 es un conocido agente fundente cuyo efecto sobre el proceso de clinkerización ha sido ampliamente estudiado (7, 8, 9). El CaF_2 es también un compuesto mineralizador capaz de alterar la estabilidad termodinámica de las fases del sistema.

El objetivo marcado en el presente trabajo ha sido determinar la solubilidad sólida del MgO en el C_3S y $\beta\text{C}_2\text{S}$ a bajas temperaturas, y comprobar si la presencia de CaF_2 altera dichas solubilidades.

PARTE EXPERIMENTAL

Las mezclas fueron preparadas a partir de reactivos de alta pureza; CaCO_3 , SiO_2 (gel de sílice), CaF_2 y MgO todos ellos de la marca Merck.

Se sintetizaron los silicatos cálcicos (C_3S y $\beta\text{C}_2\text{S}$). Las mezclas estequiométricas fueron mezcladas en un mortero de ágata utilizando etanol como medio dispersante. Las mezclas secas fueron

Periclase, which can appear in clinker in form of large idiomorphic crystals or as small dendritic crystals (2), is normally present in clinkers with a MgO content above 2 % wt. For MgO contents lower than 2 % wt, the MgO solubilizes into the main constituents of portland clinker. It is into the liquid phase of portland clinker that most of the MgO is incorporated, where even up to 8 % wt of the total mass of the molten phase can be solubilized (3).

The solid solution limit of MgO in the silicate phase of clinker at different temperatures has been studied by many authors (4) (5) (6). Thus, for instance, the maximum MgO content in the alitic phase is a constant fraction of the MgO out of the total mass of the clinker, within a range of $0 \leq \text{MgO} \leq 3$ % wt. Numerical values for this fraction are 0.75 [Yamaguchi and Tagasaki (4)] and 0.63 [Kristmann (5)].

In the belitic phase, the amount of solubilized MgO is 0.25-0.35 times the total MgO content in the clinker, the limit of solid solution lying within a range of $0 \leq \text{MgO} \leq 2$ % (5). When alites and belites do coexist, MgO preferably incorporates into the alitic phase.

An important aspect that deserves to be mentioned is the difficulty encountered in some cases to have available raw materials with low Mg contents, either limestones or clay materials, etc., apt for the manufacture of portland clinkers. Therefore, the studies aimed at obtaining a greater incorporation of Mg into the portland clinker phases have not only a high scientific interest, but a technological one too. It is within this subject area where the research work presented here belongs.

CaF_2 is a well known fluxing agent, whose effect on the clinkering process has been widely studied (7), (8), (9). CaF_2 is besides a mineralizing compound apt to alter the thermodynamic stability of the system phases.

The objective at which this study is aimed has been to determine the solid solubility of MgO in C_3S and $\beta\text{C}_2\text{S}$ at low temperatures and to verify whether the presence of CaF_2 does or not alter such solubilities.

EXPERIMENTAL PART

The mixtures were prepared from high-purity reagents: CaCO_3 , SiO_2 (silica gel), CaF_2 , and MgO, all of them of the Merck trade mark.

The calcium silicates (C_3S and $\beta\text{C}_2\text{S}$) were synthesized. The stoichiometric mixtures were mixed in an agate mortar, using ethanol as a dispersing agent. The dried mixtures were

TABLA I TABLE I
Composiciones del C₃S (C₃S Compositions)

	% en peso de adición (% wt added)									
MgO	0,1	0,3	0,6	1	2	4	0,3	0,6	1	4
CaF ₂	—	—	—	—	—	—	6	6	6	6

TABLA I (continuación) TABLE I (continuation)
Composiciones del C₂S (C₂S Compositions)

	% en peso de adición (% wt added)					
MgO	0,3	0,5	1	0,3	0,5	1
CaF ₂	—	—	—	3	3	3

tratadas térmicamente en atmósfera de aire a 1.500° C para el C₃S y 1.100° C para el βC₂S. La pureza de los productos así obtenidos fue contrastada por análisis de CaO libre, y a través de difracción de rayos (DRX) y espectroscopia de absorción infrarroja (IR).

Se adicionaron cantidades determinadas de MgO y MgO/CaF₂ a las fases C₃S y βC₂S. Las mezclas así preparadas son mostradas en la Tabla I.

Todas estas mezclas fueron homogeneizadas en un mortero. Las muestras secas fueron calentadas en crisoles de Pt a 1.275° C durante 23 horas para las composiciones del C₃S, y a 1.050° C durante el mismo periodo de tiempo para las composiciones del C₂S.

Todas las muestras obtenidas fueron analizadas por difracción de rayos X.

Los parámetros de red fueron obtenidos por refinamiento de mínimos cuadrados de las principales reflexiones existentes en el rango angular 2θ = 5° - 80° (Cu K_α), utilizando cuarzo y silicio como patrones internos.

Algunas muestras seleccionadas fueron examinadas por microanálisis de energías dispersivas de rayos X (EDX).

RESULTADOS Y DISCUSION

Solubilidad sólida del MgO en el C₃S a 1.275° C

El difractograma de rayos X de la muestra de C₃S original (es decir, sin adición) muestra que dicha fase se encuentra en la forma polimórfica triclinica T₁ de acuerdo con los trabajos de Bigaré et al (6).

thermally treated in an air atmosphere at 1.500° C for the C₃S and at 1.100° C for the βC₂S. The purity of the product thus obtained was tested by analysis of the free CaO and through X-ray diffraction (XRD) and infrared absorption spectroscopy (IR).

Certain amounts of MgO and MgO/CaF₂ were added to the C₃S and βC₂S phases. The mixtures thus prepared are shown on Table I.

All of these mixtures were homogenized in a mortar. The dried samples were heated in Pt crucibles at 1.275° C during 23 hours for C₃S compositions and at 1.050° C during the same lapse of time for C₂S compositions.

All of the samples obtained were analyzed by X-ray diffraction. The lattice parameters were obtained by least- square refinement of the main reflections existing along the angular range 2θ = 5° - 80° (CuK_α), using quartz and silicon as internal standards.

Selected samples were examined by X-ray dispersive energies microanalysis.

RESULTS AND DISCUSION

Solid solubility of MgO in C₃S at 1.275° C

The X-ray diffractogram of the original C₃S samples (i.e., with no addition) shows that this phase is found in the triclinic polymorphic form T₁, in accordance with the work of Bigaré et al. (6).

TABLA II TABLE II
Variación de las constantes de red de C_3S en función del contenido de MgO adicionado
(Variation of the lattice parameters of C_3S in function of the MgO content)

Composition (Composition)	a_0	b_0	c_0
C_3S^*	24,398	14,212	25,103
C_3S^{**}	$24,389 \pm 0,002$	$14,211 \pm 0,001$	$25,102 \pm 0,004$
C_3S -0,1 % MgO	$24,392 \pm 0,004$	$14,215 \pm 0,002$	$25,091 \pm 0,006$
C_3S -0,3 % MgO	$24,384 \pm 0,004$	$14,203 \pm 0,002$	$25,071 \pm 0,007$
C_3S -0,6 % MgO	$24,375 \pm 0,003$	$14,201 \pm 0,002$	$25,071 \pm 0,006$
C_3S -1,0 % MgO	$24,389 \pm 0,005$	$14,179 \pm 0,003$	$25,028 \pm 0,007$
C_3S -2,0 % MgO	$24,367 \pm 0,036$	$14,170 \pm 0,008$	$25,010 \pm 0,023$
C_3S -4,0 % MgO	$24,372 \pm 0,011$	$14,171 \pm 0,006$	$25,060 \pm 0,018$

* Ref. JCPDS.

** Este trabajo. (This work).

TABLA II (continuación) TABLE II (continuation)

Composition (Composition)	α	β	Γ
C_3S^*	89,91	89,69	89,69
C_3S^{**}	$89,94 \pm 0,02$	$89,70 \pm 0,02$	$89,70 \pm 0,01$
C_3S -0,1 % MgO	$89,91 \pm 0,03$	$89,67 \pm 0,03$	$89,68 \pm 0,01$
C_3S -0,3 % MgO	$89,89 \pm 0,04$	$89,69 \pm 0,01$	$89,69 \pm 0,01$
C_3S -0,6 % MgO	$89,86 \pm 0,03$	$89,71 \pm 0,03$	$89,73 \pm 0,01$
C_3S -1,0 % MgO	$89,97 \pm 0,06$	$89,64 \pm 0,01$	$89,81 \pm 0,20$
C_3S -2,0 % MgO	$89,81 \pm 0,37$	$89,62 \pm 0,18$	$89,95 \pm 0,14$
C_3S -4,0 % MgO	$90,23 \pm 0,14$	$89,76 \pm 0,09$	$89,89 \pm 0,14$

* Ref. JCPDS.

** Este trabajo. (This work).

La presencia de MgO solubilizado en el C_3S a $1.275^\circ C$ se manifiesta por la desaparición en los correspondientes difractogramas de algunas reflexiones características de dicha fase, concretamente las situadas en (631), (811), (444) y (442). El MgO libre se detecta por esta técnica en aquellas composiciones con contenidos en MgO superiores al 1 % en peso.

En la Tabla II se muestra la variación en los constantes de red del C_3S a temperatura ambiente [considerando que posee una estructura

The presence of MgO solubilized in C_3S at $1.275^\circ C$ is shown by the disappearing in the respective diffractograms of some reflections characteristic of that phase, specifically speaking those located at (631) (811) (444) and (442). Free MgO is detected by this technique in those compositions with MgO contents over 1 % wt.

Table II shows the variations in the lattice constants of C_3S at room temperature (assuming that it has a pseudo-orthohexagonal structure in

seudoortohexagonal de acuerdo con (6)] con la cantidad de MgO adicionado.

Del análisis de dicha Tabla se desprende que el parámetro a_0 no experimenta alteraciones significativas con la adición de MgO. Sin embargo, los valores de b_0 y c_0 disminuyen ligeramente a medida que aumenta el MgO adicionado. Un descenso brusco en los valores de estos parámetros se produce para contenidos de MgO entre 0.6 - 1.0 % en peso.

Los parámetros α y β no sufren modificaciones significativas que permitan afirmar la existencia de una evolución uniforme respecto al MgO solubilizado. Sin embargo, los valores de γ sí manifiestan un incremento progresivo en relación directa al contenido de MgO. Este parámetro, al igual que sucedía con b_0 y c_0 , sufre un incremento brusco para contenidos de MgO comprendidos entre 0.6 - 1.0 %.

La discontinuidad descrita en los parámetros de red del C_3S cuando el contenido de MgO adicionado esta comprendido entre 0.6 - 1.0 % en peso, es de naturaleza similar a la producida en la transición $T_I \rightarrow T_{II}$ en el C_3S puro y que se produce alrededor de 600° C (10), (11); así como la observada por otros autores (12) en C_3S que contienen en disolución sólida cantidades variables de Al_2O_3 y ZnO .

La forma estable del C_3S puro a temperatura ambiente es la triclinica T_I . La obtención de otras formas polimórficas de alta temperatura (T_{II} , T_{III} , M_I , etc.) a temperatura ambiente depende de la velocidad de enfriamiento y de la naturaleza y concentración de iones extraños que se pueden incorporar a la estructura de dicho silicato.

De los resultados obtenidos a partir de DRX se deduce que a la temperatura de estudio (1.275° C) el límite de disolución sólida del MgO en el C_3S se sitúa muy próximo al 1.0 % en peso; y que a contenidos entre 0.6 - 1.0 % en MgO se produce la estabilización a temperatura ambiente de la forma T_{II} del C_3S . Ello se debe a la introducción de Mg en la estructura de la fase silicato en sustitución parcial de Ca.

Estos resultados son concidentes con los expresados por Woermann y col (12), quienes indican que entre 0.55 - 1.45 % en peso de MgO se produce la estabilización a temperatura ambiente del polimorfo T_{II} del C_3S .

La diferencia entre los estudios de Woermann y col y los presentados en este trabajo residen fundamentalmente en la temperatura de sinterización. Dichos autores estudiaron la solubilidad sólida del MgO en el C_3S a 1.500° C, mientras que nosotros lo hacemos a la temperatura mínima inferior de estabilización del C_3S , es decir 1.275° C.

accordance with (6) with the amount of MgO added.

It follows from the analysis of this Table that parameter a_0 does not undergo any significant changes with the addition of MgO. However, the values of b_0 and c_0 slightly diminish as added MgO increases. An abrupt decrease in the values of these parameters takes place for MgO contents between 0.5-1.0 % wt.

Parameters α and β do not undergo any significant changes permitting to assure the existence of a uniform evolution as regards solubilized MgO. However, the values of show a progressive increment directly related with the MgO contents. Just as it happened with b_0 and c_0 , this parameter undergoes a sudden increase for MgO contents between 0.6-1.0 % wt.

The described discontinuity in the parameters of the C_3S lattice, when the amount of added MgO is comprised between 0.6-1.0 % wt, is of a similar nature to that produced in the transition $T_I \rightarrow T_{II}$ in pure C_3S , which takes place at about 600° C (10) (11), as well as to that observed by other authors (12) in C_3S containing in solid solution variable quantities of Al_2O_3 and ZnO .

The stable form of pure C_3S at room temperature is the triclinic T_I . The stabilization of other high-temperature polymorphic forms (T_{II} , T_{III} , M_I , etc) at room temperature depends on the cooling rate and on the nature and concentration of foreign ions which can be incorporated into the structure of said silicate.

It follows from the results obtained from XRD that, at the temperature studied (1.275° C), the solid solution limit of MgO in C_3S lies very close to 1.0 % wt, and that, for MgO contents between 0.6-1.0 % wt, the stabilization at room temperature of form T_{II} of C_3S takes place. This is due to the introduction of Mg in the silicate phase structure in partial replacement of Ca.

These results are in agreement with those stated by Woermann et al. (12), who have pointed out that, between 0.55-1.45 % wt of MgO, the stabilization at room temperature of the polymorph T_{II} of C_3S takes place.

The difference between the studies of Woermann et al. and those reported in this paper lies mainly in the sintering temperature. Said authors have studied the solid solubility of MgO in C_3S at 1.500° C, while we have done it at the lowest minimum temperature of stabilization of C_3S , i.e., 1.275° C.

TABLA III TABLE III
 Microanálisis de las composiciones de C₃S
 (Analytical Electron Microscopy in C₃S compositions)

Composición (Composition)	Ca/Si	Mg/Si	Fórmula propuesta (Proposed formulae)	% MgO d.s.* (% MgO s.s.**)
C ₃ S/MgO	2,98 ± 0,03	0,03 ± 0,01	Ca _{2,97} Mg _{0,03} SiO ₅	0,53 ± 0,17
C ₃ S/MgO/CaF ₂	2,99 ± 0,05	0,03 ± 0,01	Ca _{2,97} Mg _{0,03} SiO ₅	0,53 ± 0,17

- * Disolución sólida.
- ** Solid solution.

TABLA IV TABLE IV
 Variación de las constantes de red de C₃S en función del contenido de MgO y CaF₂ adicionado
 (Variation of the lattice parameters of C₃S in function of the MgO and CaF₂ content)

Composition (Composition)	a ₀	b ₀	c ₀
C ₃ S*	24,398	14,212	25,103
C ₃ S**	24,389 ± 0,002	14,211 ± 0,001	25,102 ± 0,004
C ₃ S-0,3MgO-6CaF ₂	24,378 ± 0,005	14,203 ± 0,003	25,069 ± 0,009
C ₃ S-0,6MgO-6CaF ₂	24,392 ± 0,011	14,178 ± 0,006	25,053 ± 0,018
C ₃ S-1,0MgO-6CaF ₂	24,374 ± 0,013	14,174 ± 0,008	25,042 ± 0,022

- * Ref. JCPDS.
- ** Este trabajo. (This work).

TABLA IV (continuación) TABLE IV (continuation)

Composition (Composition)	α	β	Γ
C ₃ S*	89,91	89,69	89,69
C ₃ S**	89,94 ± 0,02	89,70 ± 0,02	89,70 ± 0,01
C ₃ S-0,3MgO-6CaF ₂	89,92 ± 0,05	89,64 ± 0,05	89,70 ± 0,02
C ₃ S-0,6MgO-6CaF ₂	90,13 ± 0,14	89,67 ± 0,09	89,89 ± 0,04
C ₃ S-1,0MgO-6CaF ₂	90,01 ± 0,17	89,69 ± 0,11	89,89 ± 0,05

- * Ref. JCPDS.
- ** Este trabajo. (This work).

A través de microanálisis por espectrometría de energías dispersivas de Rayos X (EDX) se confirmó el valor límite de disolución sólida del MgO en el C_3S obtenido a partir de DRX. El análisis se realizó de forma puntual sobre un mínimo de 10 diferentes cristales sobre los que se tenía la certeza que eran de C_3S . En la Tabla III se muestran los valores obtenidos en torno a la máxima solubilidad del Mg en el C_3S a la temperatura de estudio, así como la correspondiente fórmula de solubilidad propuesta.

Efecto de la presencia de CaF_2 sobre la solubilidad sólida del MgO en el C_3S a $1.275^\circ C$

En los difractogramas de las correspondientes composiciones se detecta MgO libre en aquellas que tienen contenidos en MgO superiores al 0.6 % en peso. Así mismo, se observa la desaparición de las líneas de difracción (631), (811) y (444) en los espectros de las muestras de C_3S con MgO solubilizado.

En la Tabla IV se muestra la variación de los parámetros de red del C_3S en función de la cantidad de MgO adicionado (el contenido de CaF_2 es constante en todas las composiciones y con un valor de un 6 % en peso). La evolución de dichos parámetros es comparable a la descrita en ausencia de CaF_2 . Mencionar únicamente que la discontinuidad de los parámetros se manifiesta a contenidos inferiores en MgO, concretamente entre 0,3 y 0,6 % en peso, es decir, que la transición polimorfa $T_I \rightarrow T_{II}$ del C_3S se produce en estas composiciones dentro de ese rango de concentraciones. De estos resultados se desprende que la presencia de CaF_2 favorece la estabilización del polimorfo T_{II} a temperatura ambiente a más bajos contenidos de MgO en el C_3S .

Es conocido el papel mineralizador del ión F^- en conjunción con el Al sobre el proceso de formación del silicato tricálcico a muy bajas temperaturas (13), así como de la incorporación de estos elementos a la estructura de dicho silicato estabilizándose a temperatura ambiente formas polimórficas de muy alta temperatura (concretamente la romboédrica).

La estabilización de la forma T_{II} del C_3S a más bajos contenidos de MgO solubilizado podría ser debido al comportamiento mineralizador del F^- alterando la estabilidad termodinámica de esa fase, y a su posible incorporación en sustitución isomorfa en la estructura del citado silicato.

Los resultados obtenidos por EDX muestran que el valor límite de MgO solubilizado en disolución sólida en el C_3S en presencia de CaF_2 se sitúa en 0.6 % en peso. Dicho valor con sus desviaciones y la fórmula de solubilidad propuesta aparecen recogidas en la Tabla III.

Through a microanalysis by X-ray dispersive energies spectrometry (EDX), the limit value of the solid solution of MgO in C_3S obtained from XRD was confirmed. The analysis was conducted in a punctual manner on a minimum of 10 different crystals that certainly were C_3S . Table III shows the values obtained about the maximum solubility of Mg in C_3S at the test temperature, as well as the corresponding solubility formula that is proposed.

Effect of the presence of CaF_2 on the solid solubility of MgO in C_3S at $1.275^\circ C$

In the diffractograms of the corresponding compositions, free MgO is detected for those compositions having MgO contents over 0.6 % wt. Likewise, it is observed the disappearing of the diffraction lines (631), (811) and (444) in the spectra of C_3S samples with solubilized MgO.

Table IV shows the variation of the lattice parameters of C_3S as a function of the amount of MgO added (the CaF_2 content is constant in all compositions, with a value of 6 % wt). The evolution of these parameters is comparable to that described in the absence of CaF_2 . It only deserves to be mentioned that the discontinuity of parameters appears at lower MgO contents, specifically speaking between 0.3 and 0.6 % wt, i.e., the polymorphic transition $T_I \rightarrow T_{II}$ of C_3S takes place in these compositions within that concentration range. It follows from these results that the presence of CaF_2 does favor the stabilization of the polymorph T_{II} at room temperature for lower MgO contents in C_3S .

It is known the mineralizing role of the F^- in conjunction with Al on the process of formation of tricalcium silicate at very low temperatures (13), as well as of the incorporation of these elements into the structure of said silicate; very-high temperature polymorphic forms stabilize at room temperature (specifically speaking, the rhombohedral form).

The stabilization of the T_{II} form of C_3S at lower contents of solubilized MgO could be due to the mineralizing behavior of F^- , which alters the thermodynamic stability of that phase, and to its possible incorporation—in an isomorphic substitution—in the structure of said silicate.

The results obtained by XDS show that the limit value for solubilized MgO in solid solution in C_3S in the presence of CaF_2 lies around 0.6 % wt. Such a value, together with its deviations and the solubility formula suggested, are gathered in Table III.

De todos los resultados expuestos se deducen las siguientes conclusiones:

- La presencia de CaF_2 no modifica sustancialmente el límite de disolución sólida del MgO en el C_3S a 1.275°C , que se sitúa hacia el 0.6 - 1.0 % en peso.
- La presencia de CaF_2 provoca la estabilización a temperatura ambiente del polimorfo T_{II} del C_3S a menores contenidos de MgO solubilizado.

Solubilidad sólida del MgO en el $\beta\text{C}_2\text{S}$ a 1.050°C . Influencia de la adición de CaF_2

La incorporación de MgO en disolución sólida en el $\beta\text{C}_2\text{S}$ a 1.050°C no provoca alteraciones ni en la posición ni en la intensidad de las líneas de difracción de rayos X de esta fase. La presencia de MgO libre se detectó en aquellas composiciones con contenidos en MgO superiores al 0.5 % en peso.

Las composiciones que contenían CaF_2 adicionado (en un contenido constante del 3 % en peso) no mostraron en su análisis por DRX ningún comportamiento diferenciado al descrito en ausencia de CaF_2 .

En la Tabla V se muestran los resultados obtenidos al analizar de modo puntual por EDX, cristales de $\beta\text{C}_2\text{S}$ en composiciones seleccionadas. En esta Tabla también se indican las formulas de solubilidad propuestas. De estos resultados se deduce que la presencia de CaF_2 no modifica el valor límite de disolución sólida del MgO en la fase $\beta\text{C}_2\text{S}$ a la temperatura de estudio. Dicho valor es del orden del 0.5 % en peso de MgO .

El límite de disolución sólida obtenido en este trabajo es sensiblemente inferior al obtenido por Schlaudt y col (14), quienes determinaron que la solubilidad máxima de MgO en el C_2S a 900°C era del 0.93 % en peso.

The following conclusions follow from all of the results described:

- The presence of CaF_2 does not substantially modify the solid solution limit of MgO in C_3S at 1.275°C , which lies about 0.6-1.0 % wt.
- The presence of CaF_2 induces the stabilization at room temperature of the polymorph T_{II} of C_3S at lower contents of solubilized MgO .

Solid solubility of MgO in C_2S at 1.050°C . Influence of the addition of CaF_2

The incorporation of MgO in solid solution in $\beta\text{C}_2\text{S}$ at 1.050°C does not cause any changes either in the position or in the intensity of the X-ray diffraction lines of this phase. The presence of free MgO was detected in compositions with MgO contents over 0.5 % wt.

Compositions containing added CaF_2 (with a constant content of 0.3 % wt) did not show in their XRD analyses any behavior different from that described in the absence of CaF_2 .

Table V shows the results obtained from the XDS analyses—in a punctual manner—of C_3S crystals of selected compositions. This Table also indicates the solubility formulas suggested. It follows from these results that the presence of CaF_2 does not modify the limit value of the MgO solid solution in the phase $\beta\text{C}_2\text{S}$ at the temperature of the study. Such a value is of the order of 0.5 % wt of MgO .

The solid solution limit obtained in the present study is sensibly lower than obtained by Schlaudt et al. (14), who have determined that the maximum solubility of MgO in $\alpha\text{C}_2\text{S}$ at 900°C was 0.93 % wt.

TABLA V TABLE V
Microanálisis de las composiciones de C_2S
(Analytical Electron Microscopy in C_2S compositions)

Composición (Compositions)	Ca/Si	Mg/Si	Fórmula propuesta (Proposed formulae)	% MgO d.s.* (% MgO s.s.**)
$\text{C}_2\text{S}/\text{MgO}$	$2,03 \pm 0,04$	$0,02 \pm 0,01$	$\text{Ca}_{1,98}\text{Mg}_{0,02}\text{SiO}_5$	$0,46 \pm 0,23$
$\text{C}_2\text{S}/\text{MgO}/\text{CaF}_2$	$1,99 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,01$	$\text{Ca}_{1,97}\text{Mg}_{0,03}\text{SiO}_5$	$0,70 \pm 0,23$

* Disolución sólida.

** Solid solution.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Dirección General de Investigación Científica y Técnica por la financiación del proyecto PB0293, sin la cual este artículo no hubiera sido posible.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank the Dirección General de Investigación Científica y Técnica for the financing of the PB0293 project without which this paper could not have been possible.

REFERENCIAS (REFERENCES)

- (1) SKALNY, J.; HOLUB, K.J. and KLEMM, W.: *Il cemento*. 75, 351 (1978).
- (2) STAHEL, A. and SCHRAMLÍ, W.: *Zement Kalk Gips*. 22, No. 9, 407 (1969).
- (3) PALOMO, A. and GLASER, F.P.: *Advances Cem. Res.* Vol. 2, No. 6, 55-59 (1989).
- (4) YAMAGUCHI, G. and TAKAGI, S.: *Proc. 5th Int. Symp-Chem. Cem. P.I.* 77 Yokyo (1968).
- (5) KRISTMANN, M. *Cem. Concr. Res.* 8, 93 (1978).
- (6) BIGARÉ, M.; GUINIER, A.; MAZIERES, C.; REGOURD, M.; YANNAQUIS, N.; EYSEL, W.; HAHN, T.H. and WOERMANN, E.; *J. Am. Ceram. Soc.* 50 (11), 609 (1967).
- (7) GIMENEZ, S.; BLANCO, M.T.; PALOMO, A. and PUERTAS, F.: *Zement Kalk Gips*, Nr. 1, pp. 12-15 (1991).
- (8) KLEMM, W.A. and SKALNY, J.: *Cements Research Progress*; pp. 259-291 (1976).
- (9) KUMAR, S.S. and KATARIA, S.S.: *World Cem. Tech.* pp. 279-285 July-August (1981).
- (10) MIYABE, H.; RAY, D.M., J.: *Am. Ceram. Soc.*, 47(7), 318 (1964).
- (11) MAKI, I.; OGIWARA, T.: *Il Cemento*, 2, 53-60 (1981).
- (12) WOERMANN, E.; HAHN, T.H.; EYSEL, W.: *Zement-Kalk-Gips*, 16,9 370 (1963).
- (13) SHAME, E.G., GLASSER, F.P.: *Br. Ceram. Soc.* 1, 86, 13 (1987).
- (14) SCHLAUDT, C.M.; ROY, D.M.: *J. Am. Ceram. Soc.* 49(8), 430 (1966).

* * *