

Materiales de Construcción
Vol. 59, 294, 19-29
abril-junio 2009
ISSN: 0465-2746
eISSN: 1988-3226
doi: 10.3989/mc.2009.44307

Preparación y caracterización de cementos belíticos blancos activados con dopantes alcalinos

Preparation and characterization of alkali-activated white belite cements

K. Morsli^(*,**), Ángeles G. de la Torre^(*), Antonio J. M. Cuberos^(*), Mohammed Zahir^(**), Miguel A. G. Aranda^(*)

Recepción/Received: 29-X-07

Aceptación/Accepted: 25-II-08

Publicado online/Online publishing: 04-V-09

RESUMEN

Se han preparado clínkeres blancos activados con un porcentaje en peso teórico de belita (silicato dicálcico) del 60%, a una temperatura 100 °C menor que los clínkeres Portland blancos convencionales. El proceso de activación se ha llevado a cabo añadiendo a las mezclas crudas cantidades variables de K_2CO_3 o Na_2CO_3 . Utilizando la difracción de rayos-X y la metodología de Rietveld se ha comprobado la estabilización a temperatura ambiente de porcentajes variables de los polimorfos de alta temperatura de la belita por la adición de alcalinos. De hecho, al añadir 2,0% en peso de Na_2O se ha obtenido 16,4(4)% de $\alpha-C_2S$, 16,7(8)% de α'_H-C_2S , 23,2(6)% de $\beta-C_2S$, 32,7(7)% de C_3S total, 9,5(2)% de C_3A ortorrómbico y 1,50(5)% de cal libre, porcentajes en peso. Se ha comprobado que el grado de volatilización de los alcalinos, en estas condiciones de preparación, ha sido muy acusado para el K_2O , lo que ha provocado una menor estabilización de los polimorfos tipo- $\alpha-C_2S$. Además, se ha realizado un estudio calorimétrico para correlacionar el ensamblaje de fases con el comportamiento de hidratación a edades tempranas.

Palabras clave: cementos belíticos blancos activados, difracción de rayos-X, método de Rietveld, calorimetría isoterma de conducción.

SUMMARY

Activated white cement clinkers with a theoretical 60% (wt) belite (dicalcium silicate) content were prepared at a temperature 100 °C lower than used to manufacture conventional white Portland cement clinkers. Activation was achieved by adding variable amounts of K_2CO_3 or Na_2CO_3 to the raw mixes. Rietveld quantitative analysis of X-ray diffraction findings showed that adding the alkalis stabilized the high temperature belite polymorphs. When 2.0% (wt) of Na_2O was added, the composition (by wt) found was 16.4(4)% $\alpha-C_2S$, 16.7(8)% α'_H-C_2S , 23.2(6)% $\beta-C_2S$, 32.7(7)% total C_3S , 9.5(2)% orthorhombic C_3A and 1.50(5)% free lime. Due to the high volatilization rate of K_2O under the experimental conditions, it stabilized the alpha-type C_2S less effectively than Na_2O . A calorimetric study was likewise performed to correlate the phase composition with early age hydration (behaviour).

Keywords: activated white belite cements, X-ray diffraction, Rietveld method, isothermal conduction calorimetry.

(*) Universidad de Málaga (Málaga, España).

(**) Université Chouaib Doukkali (El Jadida 24000, Marruecos).

1. INTRODUCCIÓN

La actual preocupación por el cuidado del medio ambiente y el desarrollo de un sector de la construcción sostenible en general, y en particular, la necesidad de disminuir las emisiones de CO₂ conlleva la búsqueda de procesos y/o materiales alternativos (1,2). Una alternativa que puede contribuir a disminuir las emisiones de CO₂ en un ~10% son los cementos belíticos. Sin embargo la gran desventaja inherente a los clínkeres ricos en belita es la lenta reactividad con el agua, por ello es esencial activar estos materiales para mejorar la reactividad y con ella el desarrollo de resistencias a edades tempranas (3, 4). El cemento Portland blanco es uno de los cementos llamados decorativos y tiene un papel estético muy importante, pero su uso es muy limitado. Esto es debido a su elevado coste de producción, ya que algunas materias primas usadas son escasas y caras, por la exigencia de ser pobres en elementos cromóforos como el hierro, el manganeso, el cromo, etc. Además, su consumo energético en la clinkerización es elevado debido a la ausencia del hierro lo que hace que la aparición de la fase líquida sea a una temperatura mayor y la cantidad de esta fase sea menor que en el cemento gris. En la búsqueda de cementos blancos cuyos costes energéticos y económicos sean más bajos, y con propiedades específicas como la sulforresistencia, se han desarrollado nuevos materiales como son los cementos mineralizados (5) o los cementos belíticos blancos (6).

Para que los cementos ricos en belita sean utilizados de forma masiva deben ser activados (7). Uno de los caminos para conseguir la activación es estabilizar las formas polimórficas de alta temperatura de la belita (8-10). El C₂S estequiométrico presenta cinco formas polimórficas siendo la forma β, la que está presente en los cementos Portland ordinarios (CPO), aportando, sus productos de hidratación, resistencias a partir de los 28 días de curado (11). Las formas α son más reactivas que el resto y por ello es conveniente su estabilización a temperatura ambiente. La presencia de alcalinos, azufre o bario, y el enfriamiento rápido en el intervalo de 1.300 °C a 900 °C favorece la estabilización de las formas α (8-12).

El objetivo de este trabajo ha sido la preparación de cementos belíticos blancos activados con óxidos de sodio o potasio.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de materiales

Se ha preparado un clínker belítico blanco (BB_Ref) de laboratorio, sin activar, utilizando como materias primas calcita (99% Aldrich), SiO₂ (99,59% ABCR) y caolín

1. INTRODUCTION

Today's concern about the environment, along with the furtherance of sustainable construction in general and the need to reduce CO₂ emissions in particular, have led to the pursuit of alternative processes and/or materials (1, 2). One approach that may contribute to reducing CO₂ emissions by ~10% is the use of belite cements. The chief drawback to belite-rich clinkers, however, is their low reactivity with water, which must be heightened to favour the development of early age strength (3, 4). White Portland cement, one of the so-called decorative cements, plays an important aesthetic role in construction. Its use has been limited, however, by high production costs resulting from the need for scarce and expensive prime materials with a low proportion of chromophorous elements such as iron, manganese, chrome and so on. Moreover, the energy demand involved in clinkerizing white cement is high, for in the absence of iron the liquid phase is reached at higher temperatures and is less abundant than in the case of grey cement. The pursuit of less costly white cements with lower energy demands and specific properties such as sulphate resistance has led to the development of new materials such as mineralized (5) or white belite cements (6).

Belite-rich cements are only apt for mass use if they are activated (7). One of the ways to achieve activation is to stabilize their high temperature belite polymorphs (8-10). Stoichiometric C₂S exists in five polymorphic forms: the β form is the origin of the hydration products that ensure high 28-day strength in ordinary Portland cements (OPC) (11). Stabilization at ambient temperature is sought particularly for the α forms, the most reactive of the polymorphs. Such stabilization is favoured by the presence of alkalis, sulphur or barium and rapid cooling from 1,300 to 900 °C (8-12).

The present study aimed to prepare white belite cements activated with sodium or potassium oxides.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Material preparation

A non-activated white belite laboratory clinker (BB_Ref) was prepared from (99% Aldrich) calcite (99.59% ABCR) SiO₂, and kaolin (Aldrich). The theoretical

(Aldrich). La composición mineralógica teórica de este clinker es 60% de C_2S , 26% de C_3S y 14% de C_3A (% en peso). Por otro lado se sintetizaron cuatro clínteres blancos activados añadiendo pequeñas cantidades de K_2O o Na_2O en forma de K_2CO_3 (99% Aldrich) y Na_2CO_3 (99,999% Aldrich), respectivamente. En la Tabla 1 se dan las dosificaciones empleadas para sintetizar cada clinker expresadas en forma de óxidos. El módulo de saturación para esta familia de clínteres es 79,5.

mineralogical composition of this clinker was 60% C_2S , 26% C_3S and 14% C_3A (wt). In addition, four white clinkers were prepared and activated by adding small amounts of K_2O or Na_2O in the form of (99% Aldrich) K_2CO_3 and (99.999% Aldrich) Na_2CO_3 . Table 1 gives the doses used to synthesize each clinker, expressed as oxides. The lime saturation factor (LSF) for this family of clinkers is 79.5.

Tabla 1 / Table 1

Dosificación nominal de los crudos preparados para sintetizar los clínteres belíticos blancos expresados en forma de óxidos. El porcentaje de activadores se ha puesto en negrita.

White belite clinker síntesis: nominal dosage used in raw mixes, expressed in oxide percentage. Activator percentage shown in boldface type.

	CaO %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	SO ₃ %	K ₂ O %	Na ₂ O %	MgO %	SrO %	P ₂ O ₅ %
BB_Ref	66.53	27.61	5.25	0.07	0.01	0.22	0.13	0.06	0.09	0.03
BB_1.0K	66.00	27.39	5.21	0.07	0.01	1.01	0.13	0.06	0.09	0.03
BB_2.0K	65.33	27.11	5.16	0.07	0.01	2.01	0.13	0.06	0.09	0.03
BB_1.0N	65.94	27.37	5.21	0.07	0.01	0.22	1.00	0.06	0.09	0.03
BB_2.0N	65.29	27.09	5.15	0.07	0.01	0.22	2.00	0.06	0.08	0.03

Para la síntesis de los clínteres se prepararon los crudos correspondientes pesando las cantidades adecuadas de materias primas y se homogeneizaron a mano en un mortero de ágata con alcohol etílico y se secaron en una estufa a 60 °C. El proceso de homogeneización del crudo se realizó por triplicado. Los crudos se prensaron (~150 MPa) en forma de pastillas cilíndricas para mejorar la reactividad. Las pastillas se introdujeron en crisoles de Pt/Au y se llevaron hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, a esta temperatura se realizó un tratamiento isoterma durante 30 minutos. Posteriormente, se continuó calentando a la misma velocidad hasta 1.450 °C, realizándose otra isoterma durante 15 minutos, tras lo cual se realizó un templado con corriente de aire.

The clinkers were synthesized from the respective raw mixes, weighing the appropriate amounts of raw materials which were then blended by hand in an agate mortar with ethyl alcohol and oven-dried at 60 °C. This blending process was repeated three times. The raw mixes were pressed (~ 150 MPa) into cylindrical pellets for enhanced reactivity. The pellets were placed in a Pt/Au crucible and heated at a rate of 5 °C/min to 900 °C. After 30 minutes, they were ramped to from 900 to 1,450 °C also at 5 °C/min, heated for 15 minutes and cooled under a flow of air.

Se realizó un análisis químico por espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) en un espectrómetro IRIS Advantage (Termo Jarrel Ash) del caolín utilizado para la preparación de los clínteres belíticos, determinándose un pequeño porcentaje de óxidos alcalinos en esta materia prima. Estos valores se tuvieron en cuenta al añadir los carbonatos de alcalinos para propiciar la activación. Por otro lado, el contenido de óxidos alcalinos que permanece en los clínteres se cuantificó mediante espectroscopía de emisión de llama en un espectrómetro AAnalyst 800 (Perkin-Elmer).

Inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-AES), conducted on an IRIS Advantage (Termo Jarrel Ash) spectrometer, revealed a small percentage of oxides in the kaolin used to prepare the belite clinkers. These values were taken into consideration when adding the alkaline carbonate activators. The alkaline oxides remaining in the clinkers were also quantified via atomic absorption spectrometry on a Perkin-Elmer Analyst 800 spectrometer.

2.2. Difracción de rayos-X de laboratorio de polvo (DRXLP) y el método de Rietveld

Los datos de difracción de rayos-X de polvo usando radiación $CuK\alpha_1$ (1,5406 Å) se registraron en los Servicios

2.2. Laboratory powder X-ray diffraction (LPXRD) and the Rietveld method

Powder X-ray diffraction with $CuK\alpha_1$ (1.5406 Å) radiation was conducted at the University of Malaga's Centralized

Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga usando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD que consta de cargador automático y portamuestras giratorio. Este equipo tiene un monocromador primario del tipo Johansson, cristal de Ge (111), que proporciona una radiación estrictamente monocromática $\text{CuK}\alpha_1$. Las rendijas de divergencia y antivergencia se fijaron a 1/2 de grado y se utilizaron rendijas Soller (haz incidente y difractado) de 0,04 rad. El sistema de detección consiste en un X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Strip) constituido por 128 detectores de Si colocados en línea, con la longitud activa al máximo. Las medidas se realizaron de 10° a 70° (2 θ) durante 2 horas. El tubo trabajó a 45 kV y 35 mA y la muestra se giró durante la medida a 16 r.p.m.

Todos los difractogramas fueron analizados con la metodología de Rietveld (13-15).

2.3. Calorimetría isoterma de conducción

Se prepararon dos cementos belíticos blancos para realizar un estudio con calorimetría isoterma de conducción. Se seleccionaron el clínker sin activar BB_Ref y el clínker activado con 2,0% de Na_2O , BB_2.0N, y se añadió un 6,8% y un 11,0% (en peso) de yeso puro, respectivamente (16). Se utilizaron un cemento Portland blanco comercial tipo I-52.5-R, CC_blanco, y un cemento gris comercial tipo I-52,5-R, CC_gris, para comparar sus calores de hidratación con los de los cementos belíticos blancos de laboratorio. Se midió el calor de hidratación con un calorímetro isoterma de conducción de 8 canales (Thermal Activity Monitor, TAM) de Thermometrics usando ampollas de vidrio. Se prepararon pastas con relación agua/cemento 0,5, y se midió durante 144 h a 20 °C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis mineralógico

En la Figura 1 se muestra la zona más representativa de los difractogramas de DRXLP de los clínteres belíticos blancos de laboratorio, BB_Ref, BB_1.0K, BB_2.0K, BB_1.0N y BB_2.0N.

Los clínteres belíticos blancos son sistemas más sencillos que los clínteres Portland grises, ya que contienen tan sólo tres fases principales, C_2S , C_3S y C_3A . Su activación con Na_2O y K_2O ha generado la estabilización de los polimorfos de alta temperatura del C_2S . En la Tabla 2 se muestran los análisis cuantitativos de fases de los clínteres belíticos blancos preparados, además se dan las referencias bibliográficas de las estructuras cristalinas utilizadas. También se muestra el análisis mineralógico de los cementos comerciales que se han utilizado, uno blanco y otro gris, ambos tipo I-52,5-R.

Research Support Services (SCAI) on a PANalytical X'Pert PRO MFD diffractometer with automatic wafer loading and a revolving sample holder. The instrument is likewise fitted with A Johansson-type Ge (111) crystal primary monochromator for pure $\text{CuK}\alpha_1$ radiation. The divergence and anti-divergence slits were set at 1/2 degree and 0.04 rad. Soller (incident and diffracted beam) slits were used. The detection system consisted in a Real Time Multiple Strip (RTMS) X'Celerator with 128 Si detectors operating in scanning mode and at the maximum active length. The scanning range, from 10 ° to 70° (2 θ), was covered in a two-hour period. The tube operated at 45 kV and 35 mA and the sample revolved at 16 r.p.m. during the scan.

All the diffractograms were quantified using the Rietveld method (13-15).

2.3. Isothermal conduction calorimetry

The white belite cements were prepared for isothermal conduction calorimetric analysis. Pure gypsum was added to both the non-activated clinker BB_Ref (6.8% by wt) and the clinker activated with 2.0% Na_2O , BB_2.0N (11.0% by wt) (16). The heat of hydration values for these white belite laboratory cements were compared to the values found for commercial white (CC_white) and grey (CC_grey) I-52.5-R Portland cements. Heat of hydration was measured with an eight-channel Thermometrics thermal activity monitor (TAM), using glass vials. A water/cement ratio of 0.5 was used to prepare the pastes, which were monitored for 144 h at 20 °C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Mineralogical analysis

Figure 1 shows the most representative range of the LPXRD patterns for white belite laboratory clinkers BB_Ref, BB_1.0K, BB_2.0K, BB_1.0N and BB_2.0N.

White belite clinkers are simpler than grey Portland clinker systems, having only three main phases: C_2S , C_3S and C_3A . Their activation with Na_2O and K_2O stabilized the high temperature C_2S polymorphs. Table 2 gives the quantitative analysis of the phases found in the white belite clinkers prepared, along with bibliographic references for the crystalline structures used. The mineralogical analysis of the white and grey I-52.5-R commercial cements used is likewise shown.

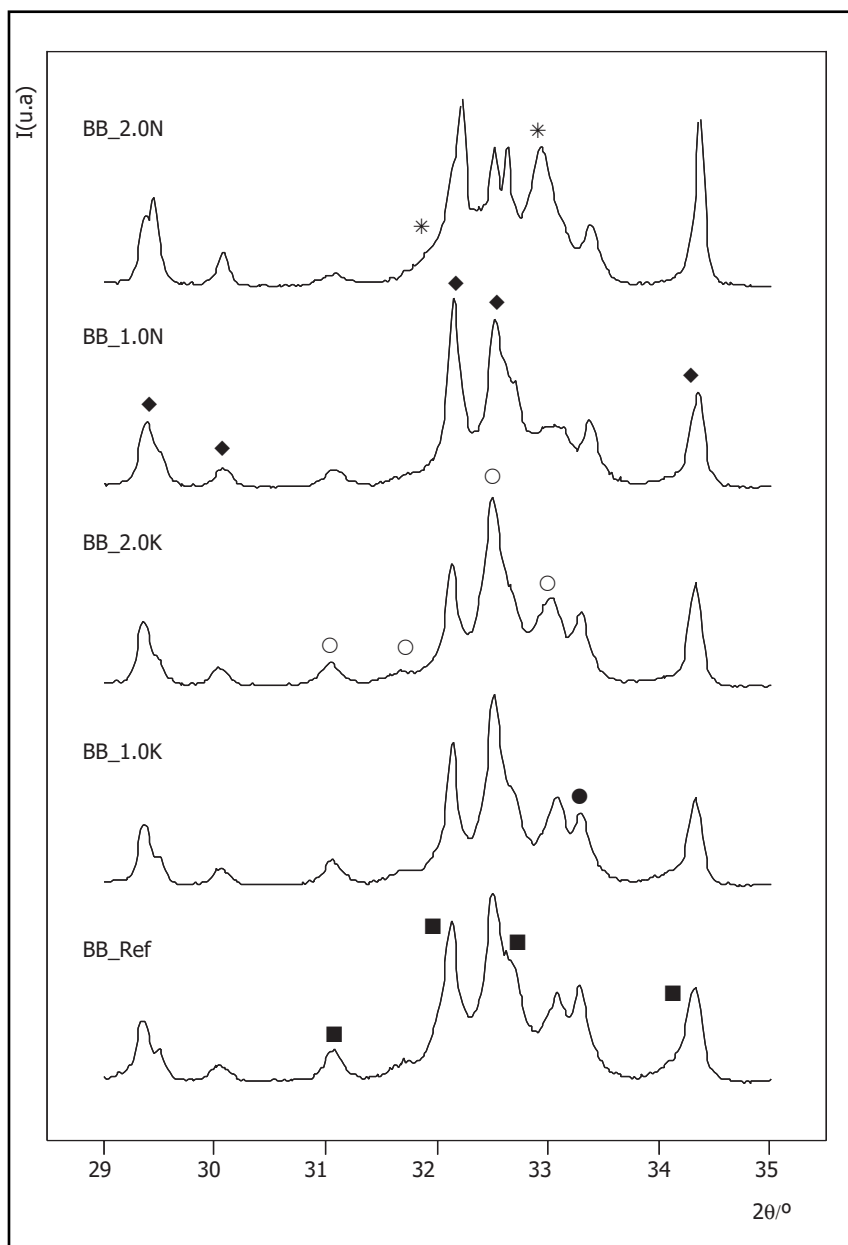


Figura 1. Región de 29 a 35° (2θ) de los difractogramas de DRXLP de los clínteres belíticos blancos preparados. Se han etiquetado picos debidos a las fases: β-C₂S (cuadrado relleno); α'_H-C₂S (círculo vacío); α-C₂S (estrella); C₃S (rombo) y C₃A (círculo lleno).
 Figure 1. LPXRD patterns for white belite clinkers in the 20°-35° [2θ] range. Peak attributions are labelled as follows: β-C₂S (solid squares); α'_H-C₂S (hollow circles); α-C₂S (asterisks); C₃S (diamonds) and C₃A (solid circles).

De los análisis cuantitativos de fases, Tabla 2, se debe destacar la ausencia en todos los clínteres belíticos de laboratorio de γ-C₂S y de C₄AF. La ausencia del primero se debe al enfriamiento rápido y la presencia de iones extraños en las materias primas, lo que impide la transformación polimórfica β→γ. La presencia de la forma γ-C₂S en los cementos belíticos es indeseable por ser hidráulicamente inactiva. Por otro lado, no ha cristalizado el C₄AF por el pequeño contenido en hierro en las materias primas. Cabe destacar que todos los clínteres belíticos preparados contienen la fase β-C₂S, que se

Note that according to Table 2, none of the laboratory belite clinkers contained γ-C₂S or C₄AF. The absence of the former, due to the rapid cooling process and the presence of foreign ions in the prime materials, prevented the transformation from the beta to the gamma polymorph. The presence of γ-C₂S in belite cements is undesirable because it is hydraulically inactive. The C₄AF, in turn, failed to crystallize due to the low iron content in the prime materials. All the belite clinkers prepared contained β-C₂S, however, which stabilizes with rapid cooling and in the presence of

estabiliza con el enfriamiento rápido y la presencia de iones extraños. La adición de los alcalinos a los crudos ha favorecido la estabilización de α' -C₂S en todos los clínkeres. Al aumentar el contenido de Na₂O y/o de K₂O, el porcentaje de α' -C₂S aumenta, con la disminución del contenido en β -C₂S. La estabilización de la forma α (de más alta temperatura) se ha conseguido únicamente con la adición a los crudos de un 2,0% (en peso) de Na₂O o K₂O. Esta fase se ha estabilizado en cantidades menores a las obtenidas en clínkeres belíticos grises con las mismas cantidades de alcalinos añadidas (9). Esto es debido principalmente al aumento de la tasa de volatilización de los alcalinos con el aumento de la temperatura, ya que los clínkeres belíticos blancos han sido preparados a 1.450 °C, mientras que los clínkeres belíticos grises se prepararon a 1.365 °C. El aumento en el contenido de alcalinos favorece la estabilización del polimorfo monoclinico C₃S_{M3}. El polimorfo ortorrómbico del C₃A se ha estabilizado tan sólo en los clínkeres activados con Na₂O. Esto es debido a que el potasio tiene mayor tasa de volatilización que el sodio y a la ausencia del hierro. La presencia de un porcentaje pequeño de CaO libre en BB_2.0K y BB_2.0N se puede deber a la ausencia de Fe₂O₃, que actuaría como fundente y en consecuencia facilitaría el proceso de clinkerización. Aunque el K₂O y Na₂O rebajan la temperatura de formación de la fase líquida, en ausencia de SO₃ aumentan su viscosidad (26). Hay que indicar que la viscosidad tiene una gran influencia sobre la velocidad de difusión atómica necesaria para formar el C₃S, que es la última fase formada en el proceso de clinkerización (27).

foreign ions. The addition of alkalis to the raw mixes favoured α' -C₂S stabilization in all the clinkers. When the Na₂O and/or K₂O content rose, the percentage of α' -C₂S likewise increased, while the β -C₂S content declined. The α (the highest temperature) form was stabilized only when 2.0% (wt) Na₂O or K₂O was added to the raw mixes. For any given percentage of alkaline addition, the proportion of this phase that was stabilized was lower in the grey than in the white belite cements (9). This was due primarily to the increase in alkali volatilization with rising temperatures, for the white belite clinkers were kilned to 1,450 °C but the grey belite clinkers to only 1,365 °C. Increasing the alkaline content favoured the stabilization of the monoclinic polymorph C₃S_{M3}. The orthorhombic polymorph C₃A was stabilized in the Na₂O activated clinkers only because potassium has a higher volatilization rate than sodium, and due to the absence of iron. The presence of a small percentage of free lime in BB_2.0K and BB_2.0N may have been the result of the absence of Fe₂O₃, which would act as a flux, thereby favouring clinkerization. Although K₂O and Na₂O lowered the temperature at which the liquid phase formed, in the absence of SO₃ they raised its viscosity (26). Viscosity, in turn, affects the rate of atomic diffusion needed to form C₃S, the last phase to appear in clinkerization (27).

Tabla 2 / Table 2

Composición mineralógica (% en peso) de los clínkeres belíticos blancos y de los cementos comerciales a partir de los datos de DRXLP. Rietveld quantitative analysis findings for white belite clinkers and commercial cements.

	α -C ₂ S %	α' -C ₂ S %	β -C ₂ S %	C ₃ S _T %	C ₃ S _{M3} %	C ₃ A _{ClI} %	C ₃ A _{ort} %	C ₄ AF %	CaO %	Yeso %	Basanita %	RWP %
BB_Ref	—	28.0(3)	36.7(3)	24.3(2)	—	11.0(2)	—	—	—	—	—	6.8
BB_1.0K	—	35.6(2)	26.3(3)	17.1(5)	10.8(5)	10.2(2)	—	—	—	—	—	7.1
BB_2.0K	3.9(3)	41.0(3)	17.2(4)	14.5(6)	13.9(6)	8.9(2)	—	—	0.60(5)	—	—	6.9
BB_1.0N	—	31.6(3)	25.3(4)	21.8(6)	10.6(7)	4.5(2)	6.2(2)	—	—	—	—	6.8
BB_2.0N	16.4(4)	16.7(8)	23.2(6)	6.0(6)	26.7(5)	—	9.5(2)	—	1.50(5)	—	—	8.9
CC_blanco	—	—	22.3(3)	—	68.7(1)	3.0(1)	—	—	—	2.9(1)	3.1(1)	8.0
CC_gris*	—	—	13.5()	—	65.5(2)	4.4(2)	—	10.6(3)	—	—	3.6(1)	7.9
Ref. bibliog. / Bibliog. Ref.	(17)	(17)	(17)	(18)	(19)	(20)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	

*Contiene además 1,1(1)% en peso de MgO (25), y menos de 0,5% en peso de SiO₂ y sulfatos alcalinos / Also contains 1.1 (1)% (wt) MgO (25) and less than 0.5% (wt) SiO₂ and alkaline sulphates.

En la Figura 2 se muestran, a modo de ejemplo, los difractogramas ajustados con el método de Rietveld de los clínkeres (a) BB_Ref, (b) BB_2.0K y (c) BB_2.0N, respectivamente.

Figure 2 shows the Rietveld-refined diffractograms for clinkers (a) BB_Ref, (b) BB_2.0K and (c) BB_2.0N, by way of example.

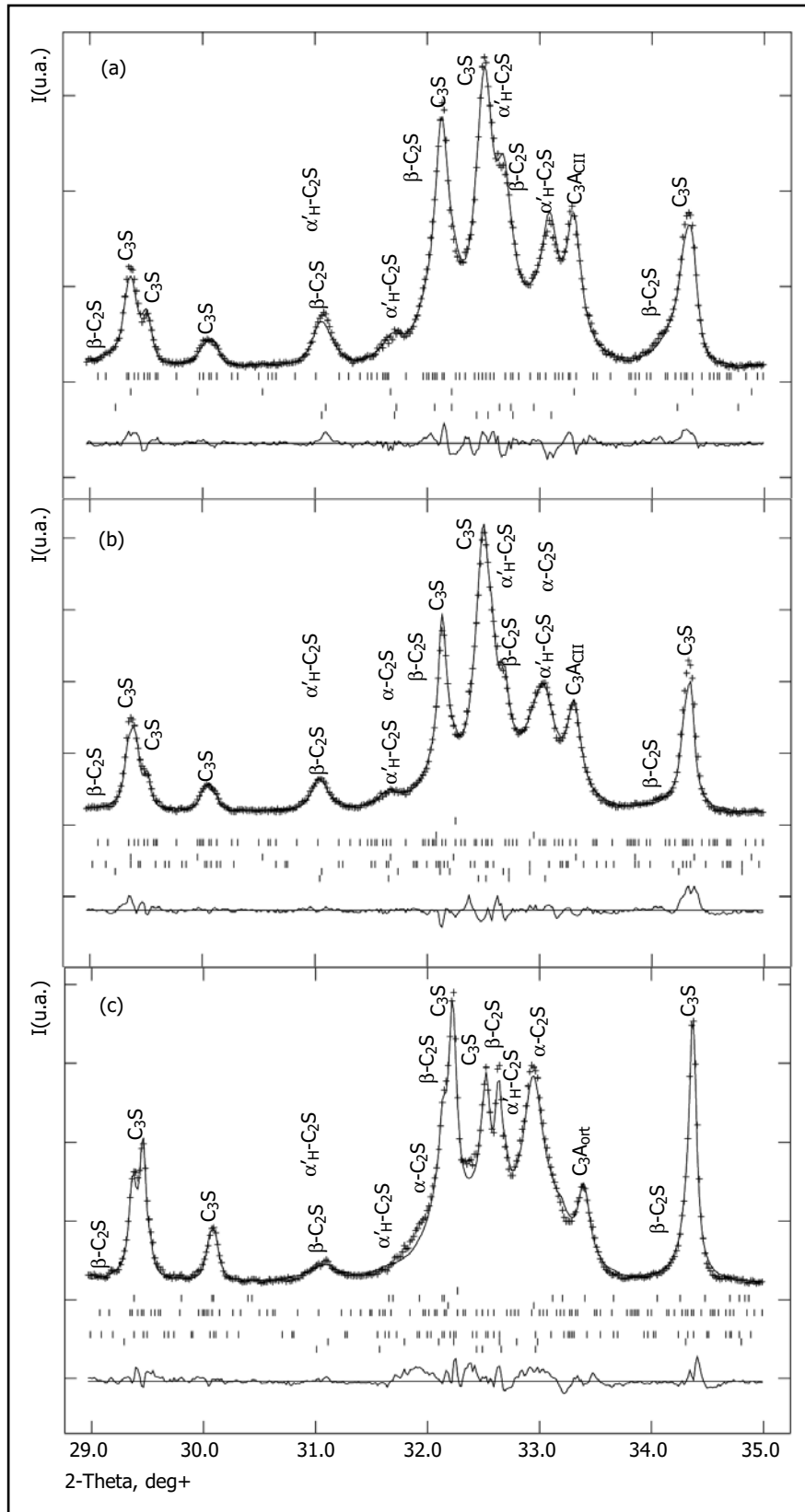


Figura 2. Región de 29 a 35° (2 θ) de los difractogramas de DRXLP ajustados con el método de Rietveld de: (a) BB_Ref, (b) BB_2.0K y (c) BB_2.0N. Se han etiquetado los picos debidos a cada fase.
 Figure 2. 29°-35° (2 θ) range of Rietveld-refined LPXRD patterns for: (a) BB_Ref, (b) BB_2.0K and (c) BB_2.0N. Peak attributions labelled.

3.2. Efecto de volatilización de K₂O y Na₂O

En la Tabla 3 se muestran los porcentajes en peso de K₂O y Na₂O en los clínkeres belíticos blancos determinados por espectroscopía de emisión atómica y también sus porcentajes de volatilización.

3.2. Effect of K₂O and Na₂O volatilization

Table 3 gives the percentages (wt) of K₂O and Na₂O in the white belite clinkers as determined by atomic emission spectroscopy, along with the volatilization percentages.

Tabla 3 / Table 3
Porcentaje en peso de sodio y potasio, expresadas en forma de sus óxidos, en los clínkeres belíticos blancos determinados por espectroscopía de emisión atómica. Además, se muestra el porcentaje de volatilización.
Percentage (wt) of sodium and potassium oxides in white belite clinkers measured by atomic emission spectroscopy. Volatilization percentages also shown.

	K ₂ O / %	% K ₂ O volatilizado / volatilized	Na ₂ O / %	% Na ₂ O volatilizado / volatilized
BB_Ref	0.01	95	0.20	**
BB_1.0K	0.13	87	0.17	**
BB_2.0K	0.32	84	0.19	**
BB_1.0N	0.00	100	0.74	26
BB_2.0N	0.02	91	1.30	35

** No había pérdida / No loss.

Del análisis de la Tabla 3 se puede concluir que la tasa de volatilización de K₂O es mucho más elevada que la de Na₂O. Como en el caso de los clínkeres belíticos grises (9,10), el potasio retenido en el clínker aumenta al aumentar la cantidad añadida al crudo, aunque el porcentaje de volatilización es más elevada en los clínkeres blancos, debido a que la temperatura de clinkerización es más alta. De hecho, en los clínkeres BB_Ref, BB_1.0N y BB_2.0N se ha volatilizado casi la totalidad del K₂O presente en los crudos. La tasa de volatilización del Na₂O es mucho menor, cercana al 30%, en las condiciones de preparación de estos clínkeres. En los clínkeres BB_Ref, BB_1.0K y BB_2.0K el contenido de sodio medido es ligeramente mayor que su porcentaje nominal en los crudos, comparar Tablas 1 y 3. Este desacuerdo se debe muy probablemente a la diferencia entre las técnicas usadas para medir este elemento en las materias y en el clínker final.

According to Table 3, the volatilization rate was much higher in K₂O than in Na₂O. As has been previously shown for grey belite clinkers (9,10), the potassium retained in the clinker grew with rising percentages of the addition. The volatilization rate was higher in white clinkers, however, due to the higher clinkerization temperature. In clinkers BB_Ref, BB_1.0N and BB_2.0N, nearly all the K₂O present in the raw mixes volatilized. Under the conditions in which these clinkers were prepared, the Na₂O volatilization rate was much lower, at around 30%. In clinkers BB_Ref, BB_1.0K and BB_2.0K, the sodium content measured was slightly higher than the nominal percentage in the raw mixes (compare Tables 1 and 3). This discrepancy was very likely due to the use of different techniques to measure this element in the materials and the end product.

3.3. Calorimetría de conducción isoterma

Los cementos belíticos blancos se molieron hasta obtener una finura similar, expresada en parámetro Blaine: 430 m²/kg el cemento fabricado con el clínker BB_Ref y 420 m²/kg el cemento obtenido con BB_2.0N. Los cementos comerciales tenían un finura de 530 m²/kg el blanco y de 520 m²/kg el gris. En la Figura 3 se muestran las curvas calorimétricas, normalizadas a masa de cemento, de los cuatro cementos estudiados en el rango seleccionado de 0 a 30 h.

Las curvas de calor de hidratación liberado son muy distintas entre ellas y su interpretación en detalle requiere la realización de otros análisis adicionales, como son

3.3. Isothermal conduction calorimetry

White belite cements were ground to similar Blaine fineness values: 430 m²/kg for the cement made with BB_Ref clinker and 420 m²/kg for the cement made with BB_2.0N. The Blaine fineness values for the commercial cements were 530 m²/kg (white) and 520 m²/kg (grey). Figure 3 shows the heat flow curves, normalized to cement mass, for the four cements studied in the selected range: 0 to 30 h.

The heat of hydration curves clearly varied. Full interpretation would require further analyses, such as in situ X-ray diffraction heat of hydration studies. The total

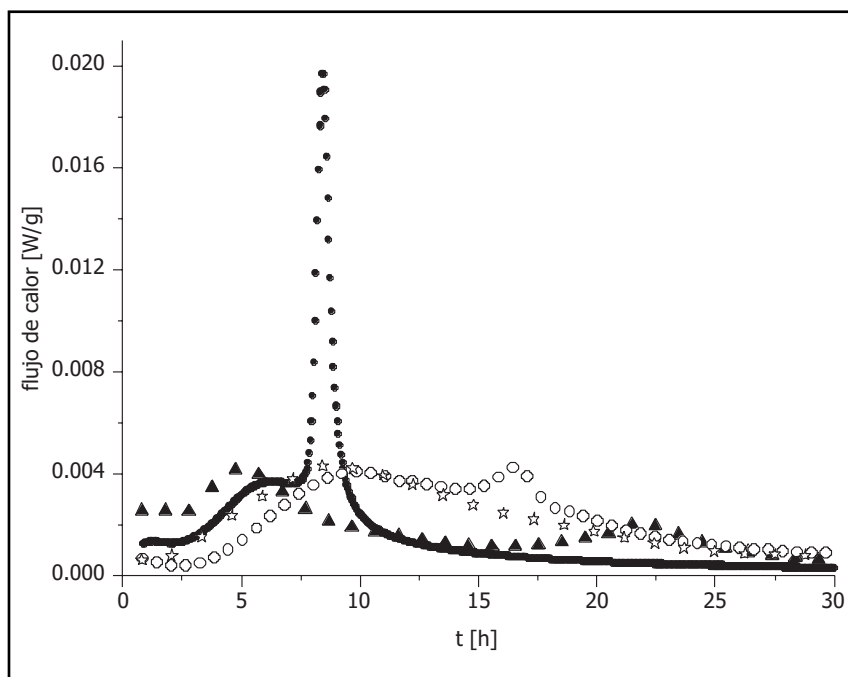


Figura 3. Curvas calorimétricas, normalizadas a masa de cemento, de las pastas estudiadas (relación agua/cemento: 0,50): BB_Ref (puntos rellenos) y BB_2.0N (triángulos), CC_blanco (estrellas) y CC_gris (círculos vacíos).

Figure 3. Heat flow curves for the pastes studied normalized to cement mass (water/cement ratio: 0.50): BB-Ref (solid circles), BB_2.0N (triangles), CC_white (stars) and CC_grey (hollow circles).

estudios de hidratación *in-situ* utilizando difracción de rayos-X. En la Tabla 4 se dan los calores totales liberados por los cuatro cementos a distintos tiempos.

Analizando los datos de la Tabla 4, cabe destacar que los cementos belíticos liberan más calor que los cementos comerciales en las primeras 5 h. Esta liberación de calor inicial se debe a la formación de ettringita a partir de la reacción del yeso con los aluminatos (26). Al ser mayor el porcentaje de C_3A en los cementos belíticos blancos, era de esperar este fenómeno. Sin embargo, a partir de las 24 h de hidratación, los cementos belíticos, incluyendo el cemento activado, liberan menos calor que los comerciales. La adición de alcalinos a los clínteres belíticos ha favorecido la estabilización de diversas cantidades de los polimorfos de alta temperatura de la belita, sin embargo con estos resultados no se ha podido determinar que estas formas liberen más calor de hidratación en la escala de tiempo estudiada.

Se ha seleccionado el clínter belítico con 2,0% de Na_2O , puesto que contiene aprox. 16% en peso de $\alpha-C_2S$, Tabla 2. Este cemento ha ido liberando más calor al hidratarse que el cemento belítico de referencia hasta las 72 h. A las 144 h, ambos materiales han desarrollado el mismo calor de hidratación. La influencia de la cantidad de yeso añadida en este comportamiento se está estudiando en la actualidad. También se está estudiando actualmente la correlación entre la liberación de calor y el desarrollo de resistencias mecánicas.

heat released by the four cements at different experimental times are given in Table 4.

Further to the data in Table 4, in the first five hours the belite cements released more heat than the commercial cements. This initial heat release, generated by ettringite formation resulting from the gypsum – aluminate reaction (26), was the behaviour expected, given the higher percentage of C_3A in white belite cements. After 24 h of hydration, however, the belite cements, including the activated cement, released less heat than the commercial materials. Adding alkalis to the belite clinkers favoured the stabilization of several amounts of high temperature polymorphs, although with the present findings these forms could not be shown to have released greater heat of hydration in the time frame studied.

The belite clinker chosen was the sample activated with 2.0% Na_2O , for its high $\alpha-C_2S$ content (approximately 16% (wt)) (Table 2). This cement released more heat of hydration than the reference cement up to $t=72$ h. After 144 h, both materials released the same total heat of hydration. How this behaviour may have been impacted by the amount of gypsum added is presently being researched, along with the correlation between heat flow and the development of mechanical strength.

Tabla 4 / Table 4
Calor total liberado (J/g) en función del tiempo, normalizado a la masa de cemento, en la hidratación de las pastas estudiadas.
Total heat released (J/g), normalized to cement mass, in paste hydration.

	5 h	24 h	48 h	72 h	144 h
CBB_Ref [J/g]	27	172	196	210	249
CBB_2.0N [J/g]	46	172	216	230	252
CC_blanco [J/g]	10	213	275	296	300
CC_gris [J/g]	20	210	268	300	330

4. CONCLUSIONES

Se han activado clínkeres belíticos blancos estabilizando las formas de alta temperatura del silicato dicálcico, α'_H y α , con la adición de pequeñas cantidades de sodio o potasio. Los clínkeres con mayores contenidos en alcalinos presentan mayores porcentajes en peso de las formas de alta temperatura del C_2S . Sin embargo, debido a la mayor tasa de volatilización del potasio, en estas condiciones, el mayor porcentaje de fase α - C_2S se ha obtenido con un 2,0% en peso de Na_2O . Los estudios calorimétricos confirman que hasta las primeras 72 h el cemento belítico activado libera más calor que el cemento sin activar. Sin embargo, los cementos belíticos no alcanzan el calor liberado a 144 h por un cemento blanco alítico (rico en C_3S) comercial.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación a través del proyecto de excelencia de la Junta de Andalucía (P06-FQM-01328). Además, agradecemos al Dr. Luís Miguel Ordóñez su ayuda en la realización del estudio calorimétrico, así como sus comentarios en la interpretación de los mismos. Por otro lado, se agradece a la Dr. Laura León-Reina por la toma de datos de difracción de rayos-X.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Lukasik, J.; Damtoft, J.S.; Herfort, D.; Sorrentino, D.; Gartner, E.M.: "Sustainable Development and Climate Change Initiatives". 12th International Congress on the Cement Chemistry, Montreal, ST3 (2007), MPL-1.
- (2) Gartner, E.: "Industrially Interesting Approaches to «Low-CO₂» Cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34[9] (2004), pp. 1489-1498.
- (3) Popescu, C.D.; Muntean, M.; Sharp, J.H.: "Industrial Trial Production of Low Energy Belite Cement", *Cem. Concr. Composites*, vol. 25(7) (2003), pp 689–693. doi:10.1016/S0958-9465(02)00097-5
- (4) Mehta, P.K.: "Investigation on Energy-Saving Cements", *World cement technology*, vol. 11(5) (1980), pp. 166-177.
- (5) Pajares, I.; De la Torre, A. G.; Martínez-Ramírez, S.; Puertas, F.; Blanco-Varela, M. T.; Aranda, M.A.G.: "Quantitative Analysis of Mineralised White Portland Clinkers: the structure of Fluorellestadite". *Powder Diffraction*, vol. 17 (2002), pp. 281-286. doi:10.1154/1.1505045
- (6) Muntean, M.: "White belitic Portland cement" 9th International Congress on the cement chemistry, New Dheli, vol. 3 (1992), pp. 45-50.
- (7) Chatterjee, A.K.: "High Belite Cements. Present Status and Future Technological Options: Part I". *Cem. Concr. Res.* Vol. 26 (1996), pp. 1213–1225.
- (8) Gies, A.; Knofel, D.: "Influence of alkalis on the composition of belite-rich cement linkers and the technological properties of the resulting cements". *Cem. Concr. Res.*, Vol. 16 (1986), pp. 411-422. doi:10.1016/0008-8846(86)90117-1

4. CONCLUSIONS

The activation of white belite clinkers with small amounts of sodium or potassium was shown to stabilize the high temperature forms of dicalcium silicate, α'_H and α . The clinkers with greater alkaline contents had larger percentages (wt) of high temperature C_2S polymorphs. Nonetheless, due to the higher rate of potassium volatilization under the experimental conditions, the highest percentage of phase α - C_2S was obtained with 2.0% (wt) Na_2O . Calorimetric studies confirmed that for the first 72 h, the activated belite cement released more heat than the non-activated cement. After 144 h, however, the belite cements released less heat than an alite (C_3S -rich) commercial cement.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by the Regional Government of Andalusia under excellence in research grant (P06-FQM-01328). The authors wish to thank Dr Luis Miguel Ordóñez for his assistance in conducting the calorimetric study and interpreting the findings. Dr Laura León-Reina is likewise thankfully acknowledged for the X-ray diffraction readings.

- (9) Morsli, K.; De la Torre, A. G.; Stöber, S.; Cuberos, A. J. M.; Zahir, M.; Aranda, M. A. G.: "Quantitative Phase Analysis of Laboratory Active Belite Clinkers by Synchrotron Powder Diffraction". *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 90(10) (2007), pp. 3205-3212.
- (10) Morsli, K.; De la Torre, A. G.; Zahir, M.; Aranda, M. A. G.: "Mineralogical Phase Analysis of Alkali and Sulfate Bearing Belite Rich Laboratory Clinkers" *Cem. Concr. Res.*, vol. 37 (2007), pp. 639-646. doi:10.1016/j.cemconres.2007.01.012
- (11) Chatterjee, A.K.: "Special Cements", en *Structure and Performance of Cements*. Edited by J. Bensted and P. Barnes, Spon Spres, London y New York, 2002, pp. 186-236.
- (12) Gies, A.; Knofel, D.: "Influence of sulfur on the Composition of Belite-Rich Cement Clinkers and the Technological Properties of the Resulting Cements", *Cem. Concr. Res.*, vol. 17(2) (1987), pp. 317-328. doi:10.1016/0008-8846(87)90114-1
- (13) Rietveld, H. M.: "A profile refinement method for nuclear and magnetics structures". *J. Applied Crystallog.*, vol. 2 (1969), pp. 65-71. doi:10.1107/S0021889869006558
- (14) De la Torre, A. G.; Cabeza, A.; Calvente, A.; Bruque, S.; Aranda, M. A. G.: "Full Phase Analysis of Portland Clinker by Penetrating Synchrotron Powder Diffraction" *Analytical Chemistry*, vol. 73[2] (2001)15, pp. 1-156.
- (15) De la Torre, A. G.; Aranda, M. A. G.: "Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements", *J. Applied Crystallog.*, vol. 36 (5) (2003), pp. 1169-1176.
- (16) Haskell, W. E.: "Three factors govern optimum gypsum content of cement", *Rock products*, vol. April (1959), pp. 108-149.
- (17) Mumme, W. G.; Hill, R. J.; Bushnell-Wye, G.; Segnit, E. R.: "Rietveld structure refinement, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases", *N. Jb. Miner. Abh.*, vol. 169 (1995), pp. 35-68.
- (18) Golovastikov, N. I.; Matveeva, R. G.; Belov, N. V.: "Crystal structure of the tricalcium silicate $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2=\text{C}_3\text{S}$ ", *Sov. Phys. Crystallog.*, vol. 20[4], (1975), pp. 441-445.
- (19) De la Torre, A. G.; Bruque, S.; Campo, J.; Aranda, M. A. G.: "The superstructure of C_3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses", *Cem. Concr. Res.*, vol. 32[9] (2002), pp. 1347-1356.
- (20) Takeuchi, Y.; Nishi, F.; Maki, I.: "Crystal-chemical characterization of the $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ solid-solution series", *Z. Kristallog.*, vol. 152 [3-4] (1980), pp. 259-307.
- (21) Colville, A. A.; Geller, S.: "The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ ", *Acta Cryst.*, vol. B27 [12] (1971), pp. 2311-2315.
- (22) Natta, G.; Passerini, L.: "Soluzioni solide, isomorfismo e simorfismo tra gli ossidi dei metalli bivalenti. Sistemi: CaO-CdO . CaO-MnO , CaO-CoO , CaO-NiO , CaO-MgO ", *Gazzetta Chimica Italiana*, vol. 59 (1929), pp. 129-154.
- (23) De la Torre, A. G.; López-Olmo, M-G; Álvarez-Rua, C.; García-Granda, S.; Aranda, M. A. G.: "Structure and Microstructure of Gypsum and its Relevance to Rietveld Quantitative Phase Analyses", *Powder Diffraction*, vol. 19 (2004), pp. 240-246. doi:10.1154/1.1725254
- (24) Bezou, C.; Nonat, A.; Mutin, J. C.; Christensen, A. N.; Lehmann, M. S.: "Investigation of the crystal structure of gamma- CaSO_4 , $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4\cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ by powder diffraction methods". *J. Solid State Chemistry*, vol. 117 (1995), pp. 165-176. doi:10.1006/jssc.1995.1260
- (25) Maslen, E. N.; Streltsov, V. A.; Streltsova, N. R.; Ishizawa, N.: "Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates. III. Synchrotron X-ray studies of CaCO_3 , MgCO_3 and MnCO_3 ". *Acta Crystallog.*, vol. B51 (1995), pp. 929-939.
- (26) Taylor, H. F. W.: "Cement Chemistry". *Thomas Telford*. London, 1997.
- (27) De la Torre, A. G.; Morsli, K.; Zahir, M.; Aranda, M. A. G.: *J. Applied Crystallog.*, vol. 40 (2007), pp. 999-1007.

* * *