

Sustitución del manganeso en las fases del clínker del cemento portland

Manganese substitutions into the portland cement clinker phases

F. PUERTAS, M^a TERESA BLANCO y T. VAZQUEZ
IETcc/CSIC
ESPAÑA

Fecha de recepción: 28-IV-1989

RESUMEN

Se ha estudiado, por difracción de rayos X y microanálisis por espectroscopía de energías dispersivas, el efecto de la sustitución del manganeso en las estructuras cristalinas de las fases más importantes del clínker del cemento portland ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$).

En condiciones oxidantes, el límite de solubilidad sólida en $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ es del orden de $0,72 \pm 0,11$ % en peso; mientras que en $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ es de $1,53 \pm 0,12$ % en peso.

La solución sólida del Mn en la estructura del $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, en condiciones oxidantes, es próxima al $0,78 \pm 0,12$ % en peso. En idéntica atmósfera, la proporción del Mn en las fases ferríticas ($2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$) es de $6,80 \pm 0,87$ % en peso, y $6,7$ %, respectivamente.

Se ha propuesto para cada una de las fases del clínker mencionadas, su correspondiente fórmula de solubilidad sólida. En dichas fórmulas se define el grado de sustitución y el estado de oxidación en el que el Mn se ha incorporado en las citadas estructuras cristalinas.

ABSTRACT

The effect of manganese substitution into the crystal structures of the main Portland cement clinker phases ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$) has been studied by X-ray and analytical electron microscopy.

In oxidizing conditions, the limit of solid solution in $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ is about $0,72 \pm 0,11$ % (wt), while in $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ is $1,53 \pm 0,12$ % (wt).

Mn solid solubility on $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ structure, in oxidizing conditions is close to $0,78 \pm 0,12$ % (wt). In identical atmosphere, the proportion of Mn in the ferrite phases ($2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$) is $6,80 \pm 0,87$ % (wt) and $6,7$ % (wt), respectively.

To each mentioned clinker phases a solid solution formula has been proposed. In these formula, the manganese substitutions and also the different oxidation states which this element can be introduced in those crystalline structure, are defined.

INTRODUCCION

El contenido de óxidos de manganeso en el cemento portland raramente excede del 0,1 - 0,2 % salvo en cementos que contienen escorias de alto horno, donde este valor puede alcanzar hasta un 5 % (1). Por esta razón, es de gran interés conocer las modificaciones o alteraciones que dicho elemento produce en las estructuras cristalinas de los componentes más importantes del clínker del cemento portland ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Existen algunos trabajos en torno a este tema; entre ellos cabría resaltar el realizado por Esculescu (2) quien indicó que el MnO_2 se

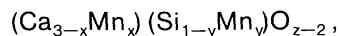
INTRODUCTION

The content of manganese oxides in Portland cement rarely exceeds 0,1 — 0,2 %, although in cements containing blast-furnace slags it can be up to 5 % (1). For this reason, it is of interest to know the modifications or alterations manganese may produce to the crystal structures of the main portland cement clinker phases ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$).

There are some studies on this subject; it should be remarked the one carried out by Esculescu (2) who showed that MnO_2 forms

solubiliza en el C₃S en proporciones no superiores al 1 % en peso. Este autor propuso la siguiente fórmula de solubilidad sólida:

solid solutions based on C₃S up to 1 %. He proposed the following constitutional formulae for the solid solution:



donde

$$z = x + 2y - u(x + y)$$

x e y son las sustituciones por calcio y silicio respectivamente, y u es la valencia del catión metálico.

Recientemente, Knöfel (3) demostró que el límite en la sustitución del MnO₂ en el silicato tricálcico a 1.550 °C es próximo al 2,2 % en peso. Además propuso un posible mecanismo de sustitución en donde 0,1 % de MnO₂ verifica una sustitución simple de Si⁴⁺ por Mn⁴⁺, por encima de este valor y hasta el 2,2 %, se produce una sustitución doble de Si⁴⁺ por Mn⁴⁺ y Ca²⁺ por Mn²⁺. Las fórmulas de solubilidad propuestas por Knöfel fueron:

x and y are the substitutions for calcium and silicon respectively and u is the valence of the metallic cation.

Recently, Kröfel (3) indicated that the limit of MnO₂ substitution, in tricalcium silicate is about 2.2 % at 1.550 °C. Moreover, he proposed a possible substitution mechanism in which 0,1 % of MnO₂ occurs by single substitution of Mn⁴⁺ by Si⁴⁺, from this value up to 2.2 % a double substitution of Mn⁴⁺ by Si⁴⁺ and Mn²⁺ by Ca²⁺ was considered more probable. The solution formulae proposed by Knöfel were:



y

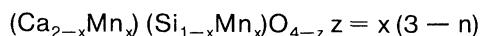


Existe una controversia abierta en torno a que polimorfo del C₃S se estabiliza en presencia de manganeso. Algunos autores (4) indican que es la forma triclinica, aunque otros (2, 3) sostienen que es la forma monoclinica.

Esculescu (2) también caracterizó la solubilidad sólida del MnO₂ en el C₂S, según la fórmula:

There is controversy about which C₃S polymorph is stabilized by manganese. Some authors (4) state that it is the triclinic phase, although others (2, 3) have reported the monoclinic phase.

Esculescu (2) also characterized the solid solution on MnO₂ is C₂S by the formulae:

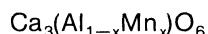


Sin embargo, Sakurai (5) indicó que la única sustitución posible era la de manganeso por silicio.

En relación a la fase C₃A Esculescu (2) demostró que la proporción de átomos de Mn que se pueden incorporar a la estructura del aluminato tricálcico es inferior al 2 % en peso de MnO₂; proponiendo la siguiente fórmula de solubilidad:

Nevertheless, Sakurai (5) proposed that the only possible substitution is of silicon by manganese.

In relation to C₃A phase, Esculescu (2) showed that the proportion of Mn atoms coming to join to the tricalcium aluminate structure is lower than 2 % of MnO₂ weight, and provided the following solubility formulae:



$$0 \leq x \leq 0,01 \dots 0,02$$

En clíckeres normales que contienen fase ferrítica el manganeso presente se incorpora en su mayor parte a dicha fase ferrítica, mientras que lo hace en mucha menor proporción en las fases silicato y aluminato. Akatsu y Maeda (6) indicaron que cuando se incrementa la relación Mn/Fe + Mn en las soluciones sólidas $C_6A(F, Mn)_2$, $C_4A(F, Mn)$ y $C_6A_2(F, Mn)$, los parámetros de red de las estructuras ortorrómbicas sufren alteraciones.

T. W. Parker (7) propuso la composición $4CaO.Al_2O_3(0,4 Fe_2O_3, 0,6 Mn_2O_3)$ como límite de la solubilidad sólida en la fase ferrítica. Finalmente, otros autores (3) indicaron que la presencia de Mn_2O_3 en la fase intersticial incrementa su cantidad y actividad, pero disminuye su viscosidad.

El objetivo más importante del presente trabajo es determinar y cuantificar el efecto de la sustitución del manganeso en las estructuras cristalinas de las fases del clínker del cemento portland.

TRABAJO EXPERIMENTAL

Las mezclas fueron preparadas utilizando reactivos de alta pureza, tales como SiO_2 (cuarzo), $CaCO_3$ "Analar", Al_2O_3 "Merck", Fe_2O_3 "Merck" y oxalato de manganeso (II) "BDH".

FASES SILICATO

Las composiciones preparadas aparecen recogidas en la Tabla I.

However, in normal clinkers which contain a ferrite phases it appear that much of the manganese present is incorporated in ferrite phase, rather than silicate and aluminato phases. Akatsu and Naeda (6) showed that when increased the relation $Mn/Fe + Mn$ in $C_6A(F, Mn)_2$, $C_4A(F, Mn)$ and $C_6A_2(F, Mn)$ solid solutions, the unit cell parameters of the orthorombic structure change.

T. W. Parker (7) proposed $4CaO.Al_2O_3(0,4 Fe_2O_3, 0,6 Mn_2O_3)$ as limit of the solid solution in ferrite phase.

Finally, others authors (8) indicated that Mn_2O_3 is in the interstitial phase increasing its amount and activity, but decreasing its viscosity.

The main aim of this work is to determine and to quantify the effect of manganese substitution upon the crystal structures of portland cement clinker phases.

EXPERIMENTAL

The batches were prepared from reagent-grades of SiO_2 (quartz), "Analar" $CaCO_3$, "merck" Al_2O_3 "Merck" Fe_2O_3 and BDH manganese (II) oxalate.

SILICATE PHASES

The compositions prepared are showed in Table I.

TABLA I (TABLE I)

Relación Ca/Si (Ca/Si ratio)	Moles de manganeso adicionados (Mols of manganese added)
3	0,096 (equivalente a 2.2 % de Mn) (equivalent to 2.2 % of Mn)
3	0,241 (equivalente a 5.5 % de Mn) (equivalent to 5.5 of Mn)
2	0,070 (equivalente a 2.2 % de Mn) (equivalent to 2.2 % of Mn)
2	0,176 (equivalente a 5.3 % de Mn) (equivalent to 5.3 % of Mn)

Se pesaron las cantidades correspondientes de los reactivos, y se homogeneizaron en mortero. Las mezclas secas fueron calentadas, en crisoles de platino y en atmósfera de aire, a temperaturas comprendidas entre 1.300° y 1.420° C, durante varios días. Se realizaron varias moliendas intermedias durante el tratamiento térmico con el objeto de mejorar su homogeneidad.

Weighed quantities were blended in a mortar, dried and fired in Pt crucibles in air atmosphere at temperatures between 1.300° and 1.420° C for several days, with intermediate grinding to increase homogeneity.

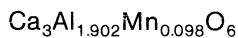
FASES ALUMINATO

Se prepararon las siguientes composiciones, en donde el manganeso sustituía parcialmente al aluminio:

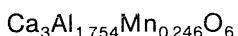
y

ALUMINATE PHASES

The following mixtures, where aluminium was partially substituted by manganese, were prepared:



and



Los tratamientos térmicos a los que fueron sometidas las muestras, se realizaron a temperaturas entre 1.300° y 1.460° C, durante períodos de tiempo variable, de 17 a 84 horas; con moliendas intermedias para incrementar la homogeneidad.

Thermal treatments under which were subject the sample were carried out at temperature range between 1.300° and 1.460° C, for periods of variable length time ranging between 17 to 84 hours; with intermediate grinding to increase homogeneity.

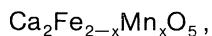
FASE FERRITICA

Las composiciones con Mn-sustituido fueron preparadas considerando las fórmulas:

siendo

FERRITE PHASES

The Mn-substituted solid solutions were prepared assuming the formula:

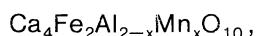


$$x = 0,06, 0,17, 0,34, 0,50 \text{ y } 0,64$$



siendo

$$x = 0,11, 0,29, 0,59, 0,88 \text{ y } 1,15$$



siendo

$$x = 0,11, 0,29 \text{ y } 0,59$$

Las cantidades correspondientes de los reactivos fueron homogeneizadas y calentadas, en atmósfera de aire, a temperaturas seleccionadas entre 1.050° y 1.350° C, durante varios días y con moliendas intermedias. Se tuvo especial cuidado en la selección de las temperaturas para evitar la formación de fusiones parciales; ya que como es sabido los puntos de fusión de los ferritos disminuyen al aumentar los valores de X.

Todas las muestras obtenidas fueron

Weight quantities were blended and fired an air atmosphere at selected temperatures between 1.050° C and 1.300° for several days, with intermediate grinding. Care was taken to avoid partial melting of the batches, as melting points of the ferrites are known to decrease with increasing values of x.

All sintered powders were analyzed by X-ray

analizadas por difracción de rayos X. Algunas de ellas fueron examinadas por microanálisis de energías dispersivas.

RESULTADOS

1. FASES SILICATO

Difracción de rayos X

Los resultados obtenidos al analizar las composiciones estudiadas por DRX aparecen recogidas en la Tabla II.

diffraction. Several preparations were examined by analytical electron microscopy.

RESULTS

1. SILICATE PHASES

X-ray diffraction

Results of XRD analysis of the studied compositions are showed en Table II.

TABLA II (TABLE II)
Resultado de difracción de rayos X de las fases silicato con Mn en disolución sólida
(X-Ray powder data for Mn-silicates phases solid solution)

Relación Ca/Si (Ca/Si ratio)	moles Mn adicionados (mol Mn added)	Fases (Phases)
3	0.096	C_3S (Monoclínico) (<i>Monoclinic</i>) +++ $2CaO\ MnO_2$ + $\beta\ C_2S$ + CaO +
3	0.241	C_3S (Monoclínico) (<i>Monoclinic</i>) ++ $2CaO\ MnO_2$ ++ $\beta\ C_2S$ + CaO +
2	0.070	$\beta\ C_2S$ +++ $CaO\ MnO_2$ + CaO o
2	0.176	$\beta\ C_2S$ +++ $CaO\ MnO_2$ ++ CaO o

+++ = Abundante (Abundant); ++ = Moderado (Moderate); + = Poco (little); o = Trazas (Trace).

Microanálisis por espectroscopía de energías dispersivas

Las muestras analizadas por esta técnica fueron las siguientes: Ca/Si = 3 con 0,241 moles de Mn obtenida al calentar la mezcla a 1.420° C durante 32 horas; y Ca/Si = 2 con 0,176 moles de Mn obtenida por calentamiento a 1.420° C durante 38 horas.

Los análisis fueron realizados sobre 10 cristales diferentes de C_3S y C_2S en ambas composiciones. Los resultados de los citados análisis aparecen resumidos en la Tabla III.

Analytical electron microscopy

The following samples were analyzed by this technique:
 $Ca/Si = 3$ with 0,241 mols of Mn obtained by heating at 1.420° C for 32 hours, and $Ca/Si = 2$ with 0,176 mols of Mn, obtained by heating at 1.420° C for 38 hours.

The analyses were made on 10 different crystals, selected to be C_3S and C_2S , from each batch. The results from these analysis are summarized in Table III.

TABLA III (TABLE III)
Resultados del microanálisis en las fases silicato con Mn en disolución sólida
(Analytical electron microscopy on sample of Mn-silicate phases)

Relación Ca/Si (Ca/Si ratio)	Si/Ca (Si/Ca)	Mn/Ca (Mn/Ca)	Fórmulas propuestas (Proposed formulae)	% Mn solubilizado (% Mn solid solution)
3	0.318	0.012	$\text{Ca}_3(\text{Si}_{0.954}\text{Mn}_{0.036})\text{O}_5$	0.72 ± 0.11
2	0.473	0.024	$\text{Ca}_2(\text{Si}_{0.946}\text{Mn}_{0.048})\text{O}_4$	1.53 ± 0.12

2. FASES ALUMINATO

Difracción de rayos X

Los resultados de los análisis realizados por DRX en las composiciones estudiadas se muestran en la Tabla IV. Según se desprende de la Tabla, el C_3A en su forma cúbica, es la fase mayoritaria en ambas mezclas.

2. ALUMINATE PHASES

X-ray diffraction

Results of XRD analysis of the studied compositions are showed on Table IV.

TABLA IV (TABLE IV)
Resultados de difracción de rayos X de las soluciones sólidas $\text{Ca}_3\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$
(X-ray power data for $\text{Ca}_3\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ solid solutions)

Composición (Composition)	x (x)	Fases (Phases)
$\text{Ca}_3\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$	0.098	C_3A (cúbico) (cubic) +++ $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$ + CaO o
	0.246	C_3A (cúbico) (cubic) +++ $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$ ++ CaO + .

El contenido de la fase $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$ (identificado por primera vez por Sakurai (5), 1960) se ve incrementado al aumentar el porcentaje de Mn presente.

According to this Table, cubic C_3A is the most frequent phase for both mixtures. $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$ (first identified by Sakurai (5), 1960) increases in quantity when the porcentage of Mn increases.

Microanálisis por espectroscopía de energías dispersivas

La muestra analizada por esta técnica fue: $\text{Ca}_3\text{Al}_{1.754}\text{Mn}_{0.246}\text{O}_6$ que fue obtenida por calentamiento a 1.420°C durante 84 horas. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla V.

Analytical electron microscopy

The sample analyzed by this technique was $\text{Ca}_3\text{Al}_{1.754}\text{Mn}_{0.246}\text{O}_6$ and was obtained by heating at 1.420°C for 84 hours. The results are showed in Table V.

TABLA V (TABLE V)
Resultados del microanálisis en $\text{Ca}_3\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$
(Analytical electrom microscopy on $\text{Ca}_3\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$)

Al/Ca (Al/Ca)	Mn/Ca (Mn/Ca)	Fórmula propuesta (Proposed formula)	% Mn solubilizado (% Mn solid solution)
0.663	0.013	$(\text{Ca}_{2.984}\text{Mn}_{0.016})(\text{Al}_{1.979}\text{Mn}_{0.021})\text{O}_6$	0.78 ± 0.12

3. FASE FERRITICA

Difracción de rayos X

En la Tabla VI se muestran los resultados obtenidos tras el análisis por DRX de las composiciones $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$.

3. FERRITE PHASES

X-ray diffraction

Results of the XRD analysis of $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ compositions are showed on Table VI.

TABLA VI (TABLE VI)
Resultados de difracción de rayos X de las soluciones sólidas $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$
(X-ray powder data for $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ solid solutions)

Composición (Composition)	x (x)	Fases (Phases)	
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$	0.06	C_2F_{ss}	+++
	0.17	C_2F_{ss}	+++
	0.34	C_2F_{ss}	+++
		CaO	o
	0.50	C_2F_{ss}	+++
		CaO	++
	0.64	C_2F_{ss}	++
		CaO	+++
		2CaOMnO_2	++

Cuando se incrementa el contenido de Mn se observa una alteración en la posición de algunas reflexiones. Muchas de éstas van adoptando progresivamente formas más anchas y difusas. Este proceso parece concluir, en base a los resultados obtenidos por difracción de rayos X, con 6,87 % en peso de Mn ($x = 0,34$).

Los resultados de DRX de las composiciones $\text{Ca}_4\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_{10}$ y $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$ se muestran resumidos en la Tabla VII.

En ambas composiciones, cuando los contenidos en Mn son inferiores a 6,67 en peso % ($x = 0,59$), la única fase presente es un C_4AF_{ss} tipo disolución sólida. Por encima de 6,67 %, se detecta la presencia de otras fases de Mn.

Microanálisis por espectroscopía de energías dispersivas

Las muestras analizadas por esta técnica fueron:

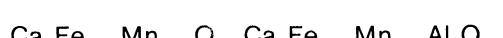
Several changes were observed in the positions of reflections in the powder patterns with increasing Mn content; many of the reflections become progressively broadered and more diffuse. This process appears, on the basis of X-ray results, to have been completed by 6,87 % wt Mn ($x = 0,34$).

Results of the XRD analysis of $\text{Ca}_4\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_{10}$ and $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$ compositions are summarized in Table VII.

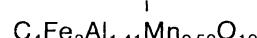
Up to 6,67 % Mn ($x = 0,59$) in both compositions the amain phase present is a C_4AF type solid solution, above 6,,67 w % others Mn phases are detected.

Analytical electron microscopy

The samples analyzed by this technique were:



y



Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla VIII.

Los results obtained are showed in Table VIII.

TABLA VII (TABLE VII)
Resultados de difracción de rayos X de las soluciones sólidas $\text{Ca}_4\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_{10}$
y $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$
*(X-ray powder data for $\text{Ca}_4\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_{10}$
and $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$ solid solutions)*

Composición (Composition)	x (x)	Fases (Phases)	
$\text{Ca}_4\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_{10}$	0.11	C_4AF_{ss}	+++
		CaO	o
	0.29	C_4AF_{ss}	+++
		CaO	o
	0.59	C_4AF_{ss}	+++
		CaO	o
	0.88	C_4AF_{ss}	+
		CaO	+++
		$2 \text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$	++
	1.15	C_4AF_{ss}	+
		CaO	+++
		$2 \text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$	++
$\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$	0.11	C_4AF_{ss}	+++
		CaO	o
	0.29	C_4AF_{ss}	+++
		CaO	o
	0.59	C_4AF_{ss}	+++
		CaO	o

TABLA VIII (TABLE VIII)
Resultados del microanálisis en $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.66}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_5$, $\text{Ca}_4\text{Fe}_{1.44}\text{Mn}_{0.59}\text{O}_{10}$
y $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{1.41}\text{Mn}_{0.59}\text{O}_{10}$ disoluciones sólidas
*(Analytical electron microscopy on $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.66}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_5$, $\text{Ca}_4\text{Fe}_{1.44}\text{Mn}_{0.59}\text{O}_{10}$
and $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{1.41}\text{Mn}_{0.59}\text{O}_{10}$ solid solutions)*

Fe/Ca (Fe/Ca)	Al/Ca (Al/Ca)	Mn/Ca (Mn/Ca)	Fórmulas propuestas (Proposed formulae)	% Mn solubilizado (% Mn solid solution)
0.861	—	0.171	$(\text{Ca}_{1.969}\text{Mn}_{0.031})(\text{Fe}_{1.696}\text{Mn}_{0.304})\text{O}_5$	6.80 ± 0.87
0.420	0.445	0.150	$(\text{Ca}_{3.970}\text{Mn}_{0.030})(\text{Fe}_{1.668}\text{Mn}_{0.332})(\text{Al}_{1.767}\text{Mn}_{0.233})\text{O}_{10}$	6.73 ± 2.51
0.428	0.458	0.154	$(\text{Ca}_{3.922}\text{Mn}_{0.078})(\text{Fe}_{1.679}\text{Mn}_{0.321})(\text{Al}_{1.797}\text{Mn}_{203})\text{O}_{10}$	6.82 ± 0.31

DISCUSION

La presencia de manganeso favorece la formación de silicato tricálcico en su forma monoclínica. Sólo es posible una sustitución limitada del Mn en el C_3S , ya que excesos de este elemento provocan la formación de $2CaOMnO_2$. Como se podría esperar el contenido de esta fase se ve incrementada al aumentar la cantidad de Mn adicionado.

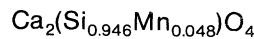
En las muestras con relación $Ca/Si = 2$, la presencia de manganeso origina la formación de $CaO.MnO_2$.

Esta diferencia en el compuesto de manganeso formado está motivada por la mayor relación CaO/MnO_2 en la primera de las composiciones, lo que conlleva que se favorezca la formación de fases más ricas en CaO.

Las fórmulas de solubilidad propuestas, calculadas en base a los cinco o cuatro oxígenos disponibles, y utilizando las relaciones Ca/Mn y Ca/Si obtenidos a partir de microanálisis por espectroscopía de energías dispersivas son:



y



Según estas fórmulas, en ambas composiciones (C_3S y C_2S) todo el manganeso presente está como Mn^{4+} ocupando posiciones de Si^{4+} . Los radios iónicos del Mn^{4+} y Si^{4+} son apreciablemente distintos 0,60 y 0,42 Å, respectivamente. Esta diferencia limita severamente una sustitución a gran escala del Mn^{4+} por Si^{4+} (% de Mn solubilizado en C_3S y C_2S es de $0,72 \pm 0,11$ y $1,53 \pm 0,12$, respectivamente).

El estudio realizado a los compuestos que responden a la fórmula general $Ca_3Al_{2-x}Mn_xO_6$ permite extraer interpretaciones concluyentes sobre el efecto que ejerce el Mn en la estructura del C_3A .

Los resultados obtenidos por DRX muestran que el C_3A estabilizado se encuentra en la forma cúbica. Por otra parte, la presencia de elevados contenidos de Mn favorece la formación de Ca_2AlMnO_5 , compuesto que precisa cantidades importantes de CaO y Al_2O_3 , lo que provoca una disminución en el contenido de C_3A . Cantidades muy elevadas de Mn pueden llegar incluso a inhibir la

DISCUSSION

Manganese doping promotes formation of monoclinic tricalcium silicate. Only limited substitution of Mn into C_3S is possible and the excess of Mn appears as $2CaO.MnO_2$. As expected, the content of this phase increases on the amount of Mn increases too.

In the manganese substituted sample at the $Ca/Si = 2$ ratio, the manganese compound, $CaO.MnO_2$, are developed. These differences are due the higher CaO/MnO_2 ratio in the first composition which favours formation of more CaO rich accesory phases.

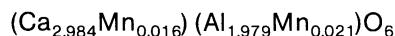
The proposed solid solution formula, recalculated on the basis of five or four oxygens, and using Ca/Mn and Ca/Si ratios from analytical electron microscopy are:

According to these formula, in both compositions (C_3S and C_2S) all manganese is present as Mn^{4+} occupying Si^{4+} positions. The ionic sizes of Mn^{4+} and Si^{4+} are noticeably different, 0,60 and 0,42 Å, respectively, and this difference severely limits the maximum extent of substitution of Si^{4+} by Mn^{4+} (% Mn solid solution into C_3S and C_2S are $0,72 \pm 0,11$ and $1,53 \pm 0,12$, respectively).

The study carried out for compounds attending to the general formula $Ca_3Al_{2-x}Mn_xO_6$ allows induce several conclusive interpretations about effects exerted by Mn on C_3A structure. Results obtained by XRD show that stabilized C_3A is cubic on the other hand, the presence of high quantities of Mn favours the formation of Ca_2AlMnO_5 , compound which needs for its formation a very important amount of CaO and Al_2O_3 , which produces a decrease in C_3A contents. Suitably high quantities of Mn inhibit a C_3A formation resulting in its formation Ca_2AlMnO_5 (9).

formación de C_3A , por favorecerse el desarrollo de Ca_2AlMnO_5 (9).

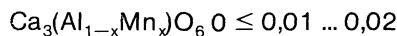
El límite de solubilidad sólida del Mn en la estructura del C_3A fue determinada por microanálisis de energías dispersivas, y tiene una valor de $0,78 \pm 0,12$ % en peso. La fórmula de solubilidad sólida propuesta es:



Según esta fórmula, el manganeso se encuentra aproximadamente en un 43 % como Mn^{2+} , y en un 57 % como Mn^{3+} . Los radios iónicos del Mn^{2+} y del Ca^{2+} son muy similares (0,91 y 0,99 Å respectivamente), lo que permite que el Ca^{2+} puede ser sustituido por Mn^{2+} .

La diferencia de los radios iónicos del Mn^{3+} y Al^{3+} (0,66 y 0,51 Å, respectivamente) provoca que la sustitución en las posiciones tetraédricas del Al^{3+} sea limitada, concretamente con un valor de 0,021 moles de Mn. El estado de oxidación +3 es el que está inicialmente favorecido por las condiciones oxidantes del tratamiento térmico.

La fórmula de solubilidad propuesta por Esculescu (2) es la siguiente:



Según esta fórmula, el límite de sustitución de Al^{3+} por Mn^{3+} es de 0,02 moles de Mn. Este valor es prácticamente idéntico al obtenido en este trabajo (0,021 moles de Mn). Sin embargo, Esculescu no consideró la posible sustitución de Ca^{2+} por Mn^{2+} , que ha sido confirmada en el presente trabajo.

A partir de los resultados obtenidos es posible dar una explicación consistente de los efectos provocados por la incorporación del manganeso en las estructuras de las fases ferríticas.

Los resultados obtenidos por microanálisis demuestran que en las composiciones $Ca_2Fe_{2-x}Mn_xO_5$, el límite en la disolución sólida del manganeso en el C_2F está alrededor de un $6,80 \pm 0,87$ %, valor que coincide plenamente al obtenido por difracción de rayos X (6,87 %). Se puede, pues concluir que la solubilidad sólida del manganeso es el C_2F , a temperaturas subsolidus y en condiciones oxidantes, es del orden del 6,7 % en peso de Mn.

La fórmula de solubilidad propuesta en este trabajo es:

The limit of Mn solid solubility in the C_3A structure was determined by analytical electron microscopy and has a value of $0,78 \pm 0,12$ (% wt). The solubility formulae proposed in this work is:

According to this formulae, manganese is approximately found at percentages of 43 % for Mn^{2+} and at 57 % for Mn^{3+} . The similarity between Mn^{2+} and Ca^{2+} ion radii (0,91 and 0,99 Å, respectively) allows the Ca^{2+} be substituted by Mn^{2+} .

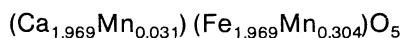
Mn^{3+} and Al^{3+} ion radii (0,66 and 0,51 Å, respectively) allow a limited substitution for Al^{3+} tetrahedral positions, with a value of 0,021 mol of Mn. The +3 oxidation state is initially favoured by thermal treatment under oxidizing conditions.

The solubility formulae proposed by Esculescu (2) is as follow:

According to this formulae, the limit of Mn^{3+} substitution is 0,02 mol of Mn. This value is practically identical to the are obtained in this work (0,021 mol of Mn). Esculescu, however, did not take into account the possible substitution of Ca^{2+} by Mn^{2+} which has been observed in this work.

From the data obtained, a consistent explanation of the effects of introducing manganese into the lattice of the ferrite phases can be inferred. In $Ca_2Fe_{2-x}Mn_xO_5$ solid solutions by analytical electron microscopy is showed that the limit of solid solution of Mn in C_2F is about $6,80 \pm 0,87$ (wt %), this value being very close to the one obtained by X-ray diffraction (6,87 wt %), it is concluded that the limit of solid solution of manganese in C_2F close to solidus temperatures and in oxidizing atmosphere lies in the range 6-7 wt % Mn.

The solubility formulae proposed in this work is:



Según se desprende de esta fórmula, el manganeso está presente como Mn^{2+} y Mn^{3+} . La similitud de los tamaños iónicos del Fe^{3+} y el Mn^{3+} (0,66 y 0,64 Å, respectivamente) permite una amplia incorporación de Mn^{3+} en las posiciones del Fe^{3+} . El ion Mn^{3+} es la especie favorecida por las condiciones oxidantes del tratamiento térmico, aunque se ha detectado una pequeña cantidad de Mn^{2+} ocupando posiciones de Ca^{2+} .

En las composiciones $\text{Ca}_4\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_{10}$ y $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$ se ha encontrado por microanálisis y difracción de rayos X que el límite de disolución sólida del Mn en el C_4AF está próximo a 6,6 - 6,9 % en peso. Ambas soluciones sólidas $\text{Ca}_4\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_{10}$ y $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$ muestran valores similares de % de Mn solubilizado es decir, $6,73 \pm 2,51$ y $6,82 \pm 0,31$ % en peso, respectivamente.

Las fórmulas propuestas son:



y



Según estas fórmulas, el Mn^{3+} sustituye tanto al Fe^{3+} como al Al^{3+} en la estructura del C_4AF . Una pequeña cantidad de Mn^{2+} se encuentra sustituyendo al Ca^{2+} .

Los radios iónicos del Mn^{3+} y Fe^{3+} son más similares que los de Mn^{3+} y Al^{3+} ($r_{\text{Mn}^{3+}} = 0,66$ Å, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,64$ Å y $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,51$ Å). Estos valores justifican que la sustitución de Mn^{3+} por Fe^{3+} sea superior a la de Mn^{3+} por Al^{3+} .

Por otra parte, en ambas composiciones hay una pequeña cantidad de Mn^{2+} que ocupa posiciones de Ca^{2+} . La diferencia en los contenidos de Ca^{2+} en dichas composiciones ($\text{Ca}_4\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_{10}$ y $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$) es debida muy probablemente a las diferentes condiciones oxidantes de los hornos empleados, ya que fueron utilizados dos hornos distintos de laboratorio.

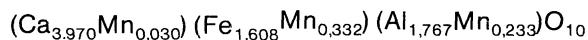
CONCLUSIONES

1.— Las solubilidades sólidas del Mn en las estructuras del C_3S y C_2S son $0,72 \pm 0,11$ y $1,53 \pm 0,12$ % en peso, respectivamente. Las fórmulas propuestas para estas solubilidades son:

According to this formulae, manganese is present as Mn^{2+} and Mn^{3+} . The ionic sizes of Mn^{3+} and Fe^{3+} are certainly very close (0,66 and 0,64 Å, respectively). This similarity between Mn^{3+} and Fe^{3+} ion radii allows a extent substitution of Fe^{3+} by Mn^{3+} . This ion, Mn^{3+} , is favoured by thermal treatment under oxidizing conditions. However, it was detected a little amount of Mn^{2+} occupying Ca^{2+} positions.

In $\text{Ca}_4\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_{10}$ and $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$ solid solutions, it was found by analytical electron microscopy and X-ray diffraction that the limit of solid solution of Mn in C_4AF is close to 6,6 - 6,9 wt(%). Both solid solutions, $\text{Ca}_4\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_{10}$ and $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$, have similar values of %Mn solid solution, $6,73 \pm 2,51$ and $6,82 \pm 0,31$ wt%, respectively.

The proposed formula are:



y



According to these formula, Mn^{3+} is accopying Fe^{3+} and Al^{3+} positions into C_4AF . A little amount of Ca^{2+} is substituted by Mn^{2+} .

The ionic radii of Mn^{3+} and Fe^{3+} are more similar than those of Mn^{3+} and Al^{3+} ($r_{\text{Mn}^{3+}} = 0,66$ Å, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,64$ Å and $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,51$ Å). These values justify the main substitution of Fe^{3+} by Mn^{3+} , and the minor one of Al^{3+} by Mn^{3+} .

On the other hand, a little amount of Mn^{2+} is present occupying Ca^{2+} positions in both compositions. The differences of Mn^{2+} contents in two compositions ($\text{Ca}_4\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Al}_2\text{O}_{10}$ and $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10}$ with 0,030 and 0,078 mols of Mn, respectively) may be due for the different oxidizing conditions of the kiln, because it was used two different kiln of laboratorie.

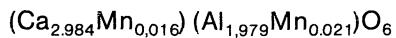
CONCLUSIONES

1.— *Mn solid solubility on the C_3S and C_2S structures are $0,72 \pm 0,11$ and $1,53 \pm 0,12$ Mn (wt%), respectively. The formula proposed for these solubilities are:*



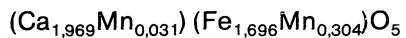
2.— La solubilidad sólida del Mn en la estructura del C₃A es de 0,78 ± 0,12 % en peso. La fórmula propuesta para esta solubilidad es:

2.— *Mn solid solubility on C₃A structure is 0,78 ± 0,12 Mn (wt%). The formulae proposed for this solubility is:*



3.— Las solubilidades sólidas del Mn en las estructuras del C₂F y C₄AF son 6,80 ± 0,87 % y 6,73 ± 2,51/6,82 ± 0,31 % en peso. Las fórmulas propuestas para estas solubilidades son:

3.— *Mn solid solubility on C₂F and C₄AF structures are 6,80 ± 0,87 Mn (wt%) and 6,73 ± 2,51/6,82 ± 0,31 Mn (wt%). The formula proposed for these solubilities are:*



BIBLIOGRAFIA

REFERENCES

- (1) Lea, F. M. and Desh; C. H. The Chemistry of Cement and Concrete. 2nd edition. 76-78, (1956).
- (2) Esculescu, M. VI International Congress on the Chemistry of Cement (Moscú) (1974).
- (3) Knöfel, D.; Strunge, J. and Narubuer, H. V. Zem. Kalk Gips 12, 651-655 (1984).
- (4) Gutt, W. and Osborne, G. J.: Trans. Brit Ceram. Soc. 68, 129 (1969).
- (5) Sakurai, T.: Review of the 14 General Meeting, Japan. Cement Engineering Assoc. Tokyo, 23-24 (1960).
- (6) Akatsu, K. Maeda, K.: Review of the 21 General Meeting, Japan Cement Engineering Assoc. Tokyo, 34-37 (1967).
- (7) Parker, T. W.: III International Congress of Chemistry of Cement (London) (1952).
- (8) Akatsu, K. Monna, I.: Review of the 20 General Meeting. Japan Cement Engineering Assoc. Tokyo, 41 (1966).
- (9) Puertas, F.: Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (1987).