

Elaboración de un clínker belítico fosfático con α_L' - C_2S . Estudio de su actividad hidráulica

Elaboration of α_L' - C_2S form of belite in phosphatic clinker. Study of hydraulic activity

A. DIOURI (*), A. BOUKHARI (*); J. ARIDE (**); F. PUERTAS (***), T. VÁZQUEZ (***)
(*) Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Faculté des Sciences. Rabat-Marruecos
(**) Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux. Rabat-Marruecos
(***) Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja"-CSIC. Madrid-España

Fecha de recepción: 3-II-97
Fecha de aceptación: 2-VII-97

RESUMEN

Se han determinado las condiciones adecuadas (composiciones químicas, tiempo y temperaturas óptimas de tratamiento) para sintetizar un clínker fosfático belítico. Esas síntesis se realizaron en estado sólido; el seguimiento de los procesos se hizo a través de difracción de rayos X y por análisis de cal libre. Es posible formar un clínker con alto contenido de α_L' - C_2S a partir de crudos con un bajo grado de saturación de cal y con adición de fosfato. Las medidas microcalorimétricas demuestran que esa forma de belita desarrolla una actividad hidráulica relativamente elevada. El clínker fosfático presenta un comportamiento hidráulico muy parecido al del clínker portland común.

SUMMARY

Solid state synthesis associated to X-ray diffraction and free lime analysis have been carried out to determine proper conditions (chemical compositions, optimum time and temperature of burning) under which phosphatic belitic clinker is elaborated. Raw meals, at low lime saturation factor and added phosphate, can form a clinker with high contents of α_L' - C_2S modification. Microcalorimetric measurements show a relative high hydraulic activity of this belite form. The phosphatic clinker exhibits a closeness hydration behaviour to the ordinary portland clinker.

INTRODUCCIÓN

La belita es uno de los cuatro principales componentes del clínker portland común, formado por C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF ; constituye aproximadamente el 20-25% (en peso) del total. El C_2S posee cinco formas cristalinas (γ , β , α_L' , α_H' , α) (1-4); de ellas, la forma beta es la que se encuentra generalmente en los clínkeres industriales a temperatura ambiente. Como se sabe, el β - C_2S con la hidratación desarrolla resistencias a

INTRODUCTION

Belite is one of four mains components that constitute approximately 20-25wt% of general mineralogical composition (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) of ordinary Portland clinker. The C_2S phase exists in five crystalline polymorphs (γ , β , α_L' , α_H' , α) (1-4); β -form is commonly found, at room temperature, in industrial clinkers. It is well known that β - C_2S is able to develop ultimate strengths, may be reach those of C_3S phase,

edades largas (1 año) similares a las del C_3S (5,6). Los productos de hidratación son los mismos en ambos casos, $C_3S_2H_4$, (C-S-H) no estequiométrico (7), pero los calores de hidratación a 25 °C para el C_3S (= 110-125 KJ/mol) y para el β - C_2S (= 43-50 KJ/mol) son muy diferentes (7-10). La belita presenta, respecto a la alita la desventaja de que el β - C_2S tiene una baja velocidad de hidratación inicial. Las otros polimorfías, α y α' son metastables a temperatura ambiente; su estabilidad y actividad hidráulica depende del tipo y cantidad de impurezas que se incorporen durante el proceso de clinkerización (11). Esos polimorfos pueden constituir una alternativa del C_3S si se incrementara la velocidad de hidratación inicial. El consumo energético en la producción de cemento sería, por ello, notablemente disminuido.

El P_2O_5 es uno de los pocos óxidos que pueden estabilizar todas las formas polimórficas del C_2S (12-16). Los autores del presente trabajo hemos reexaminado la evolución mineralógica de algunas composiciones de la zona rica en cal del sistema $CaO-SiO_2-P_2O_5$ (17, 18). Se ha establecido que con P_2O_5 en proporción superior al 6% se inhibe la formación de C_3S , generándose además una disolución sólida entre C_2S y C_3P , que conducen a la formación de silicocarnotita (18). Hemos asociado este hecho con la formación de hidroxiapatita, HAp, $-Ca_5(PO_4)_3OH$ a 1.000 °C (17), y a su evolución a alta temperatura para formar la silicocarnotita, $Ca_5(PO_4)_3(SiO_4)$, a través de la sustitución de grupos PO_4 por grupos SiO_4 .

En el presente trabajo se estudia la posibilidad de elaborar clínkeres belíticos por medio de la inclusión de fosfatos, y una consiguiente reducción del Módulo de Saturación de Cal (LSF). La actividad hidráulica inicial de los productos formados se estudia por calorimetría isotérmica de conducción.

EXPERIMENTAL

Se prepararon cuatro clínkeres (PC1-PC4) a partir de un crudo industrial RM0 añadiendo fosfato en forma de $(NH_4)_2HPO_4$ y, en su caso, SiO_2 , Al_2O_3 ó Fe_2O_3 para reducir el LSF hasta el 76%. Los crudos se elaboraron en las proporciones que se dan en la tabla I. Las muestras se calentaron lentamente a temperaturas comprendidas entre 500 y 1.000 °C, con homogeneizaciones intermedias. Posteriormente, se compactaron en pastillas y se trataron térmicamente en un horno eléctrico de laboratorio. El tratamiento térmico aplicado fue: calentamiento rápido desde 1000 °C hasta 1.250, 1.300 ó 1.350 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C por minuto. Las muestras se mantuvieron después a la temperatura fijada durante 10-15 minutos. A continuación los clínkeres se enfriaron rápidamente al aire y molieron finamente.

after hydrating for long time (1 year) (5,6). The hydration products, non stoichiometric $C_3S_2H_4$ (C-S-H), are the same in the two cases (7), but the heats of hydration at 25 °C for C_3S (=110-125 KJ/mol) and β - C_2S (= 43-50 KJ/mol) are very different, as reported by several authors(7-10). The regrettable fact is do to the low early hydration rate of β - C_2S . The other polymorphs α' and α are metastable at room temperature, their stability and hydraulic activity depend on the kind and level of introduced impurities during clinking process (11). These polymorphs can constitute an alternative mineral of C_3S if they gave a faster early rates of hydration. The energetic consumption will be, thereby, considerably reduced in the production of cement.

P_2O_5 is one of the few stabiliser oxides of all C_2S modifications (12-16). We have previously reexamined the mineralogical evolution of some compositions in the rich lime portion of the system $CaO-SiO_2-P_2O_5$ (17-18). The formation of C_3S is impeded with P_2O_5 levels higher than 6 wt% and a solide solution between C_2S and C_3P takes place with silicocarnotite formation (18). We have associated this fact to the formation of Hydroxyapatite HAp ($Ca_5(PO_4)_3OH$, at 1000°C (17), and its evolution at a high temperature to form a silicocarnotite phase $Ca_5(PO_4)_3(SiO_4)$ by substitution of (PO_4) by (SiO_4) groups.

In this paper we study the possibility of elaboration of belitic clinker with introducing phosphate and reducing the lime saturation factor (LSF). The early hydraulic activity of elaborated products is examined by isothermal conduction calorimetry.

EXPERIMENTAL

Four clinkers named (PC1-PC4) were prepared from industrial raw meal RM0 by adding phosphate as $(NH_4)_2HPO_4$ and eventually SiO_2 , Al_2O_3 or Fe_2O_3 oxides to reduce the lime saturation factor to 76%. The raw materials were mixed in such proportions as indicate in table I. These samples were treated slowly at temperatures between 500 and 1.000 °C with intermediate grinding. Then they were compacted in pellets, introduced in the laboratory electric furnace and the temperature was rapidly raised from 1.000 °C to 1.250, 1.300 or 1.350 °C with heating rate at 20 °C per minute. The samples were maintained at high fixed temperature during 10-15 minutes. The clinkers were finally fast cooled in air and finely grounded.

TABLA I (TABLE I)

Composición química (% en peso) de las mezclas sin procesar con módulo KHUL (LSF,AM,SM)
(Chemical compositions (wt%) of used raw mixs (RMO,PC1-PC4) with KHUL modulus (LSF,AM,SM))

Muestras (Samples)	RMO	PC1	PC2	PC3	PC4
CaO	63,45	60,60	60,0	59,47	62,66
SiO ₂	51,05	25,06	24,82	24,59	17,33
Al ₂ O ₃	6,05	6,30	6,24	6,19	4,88
Fe ₂ O ₃	3,67	3,67	3,64	3,60	4,29
P ₂ O ₅	1,90	1,90	2,82	3,73	8,73
MgO	2,46	2,46	2,44	2,40	2,09
LSF	76,06	76,06	76,07	76,04	110,01
AM	1,71	1,71	1,71	1,71	1,13
SM	2,51	2,51	2,51	2,51	1,88

La caracterización mineralógica de las muestras se realizó por difracción de rayos X. El contenido en cal libre se determinó por el método del etilén-glicol. El estudio de los procesos de hidratación de los clínkeres (sin adición de yeso) se siguió a través de microcalorimetría de conducción isotérmica. Todos los ensayos se ejecutaron a la misma temperatura, 26 °C. Con el fin de comparar los resultados obtenidos se utilizó como referencia un clínker portland común industrial, (OCK) y β -C₂S sinterizado a 1.450 °C y estabilizado con 0,25% de B₂O₃. En todos los casos, la cantidad de muestra que se tomó fue de 0,50 gramos y una relación agua/sólido de 0,5.

RESULTADOS

Difracción de rayos X

Las muestras tratadas térmicamente (RMO, PC1-PC4) se estudiaron con un difractómetro con radiación CuK α . Los difractogramas obtenidos se dan en la figura 1. La tabla II muestra las fases cristalinas identificadas, en valores semicuantitativos decrecientes.

En ese análisis mineralógico se observa un cambio notable entre la normal composición de la muestra RMO, sin fosfatos, y LSF del 93% (19), y las muestras PC1-PC4.

Las muestras PC1-PC3 (%P₂O₅ < 4%) sintetizadas con bajo LSF (76%) presentan unos difractogramas prácticamente idénticos, con un alto contenido de α_1 -C₂S, determinado por su pico en $d = 2,84 \text{ \AA}$ (20).

The mineralogical characterization of the samples were made by X-ray diffraction, free lime content was determined by ethylen-glycol method and the hydration process of clinker paste, without added gypsum, was studied by isothermal conduction microcalorimetry. All experiments have been carried out at the same temperature 26 °C. In order to compare the obtained results, industrial ordinary Portland clinker (without gypse), named (OCK) and sintered β -C₂S at 1.450 °C stabilised by 0,25% B₂O₃ were used as references. The thermal flow values are normalised, at arbitrary unit, to 0,50 grams of sample and constant water/solid ratio at 0,5 in each case.

RESULTS

X-ray diffraction

The heated samples (RMO,PC1-PC4) were examined by using a diffractometer with CuK α radiation. The obtained powder patterns are reported in figure 1. Table II shows the identified crystalline phases in semi-quantitative decreasing amount.

This mineralogical analysis shows a considerable change between the normal constitution seen in the sample RMO, without phosphate, at LSF 93% (19), and samples PC1-PC4.

The samples PC1-PC3 (%P₂O₅ < 4 wt%), synthesized at low LSF (76%) show relatively identical X-ray patterns which exhibit high amount of α_1 -C₂S with corresponding characteristic diffraction peak at $d = 2,84 \text{ \AA}$ (20). We

También se ven dos picos, en 2,70 y 1,91 Å (21), respectivamente, característicos de la fase C_3A . Las intensidades correspondientes en las tres muestras no presentan variación evidente alguna.

La muestra PC-4 con alta proporción de P_2O_5 (aproximadamente 8%) contiene como fase cristalina mayoritaria $\alpha-C_2S$ (polimorfo del C_2S de más alta temperatura), y también C_3A y una considerable proporción de CaO sin reaccionar.

Análisis de cal libre

La cal libre en el producto elaborado se estimó valorando con etilén-glicol y HCl 0,1N. Los resultados se pueden ver en la tabla II. Las muestras (PC1-PC3) contienen un CaO libre relativamente bajo, no superior al 5%, lo que no sucede con la PC4 que presenta una elevada proporción de CaO libre, probablemente debido al elevado LSF (110%) de esta muestra. La alta proporción de CaO sin reaccionar que tiene la muestra RMO es normal, dado que a esa temperatura (1.350 °C) aún está sin finalizar el proceso de clinkerización.

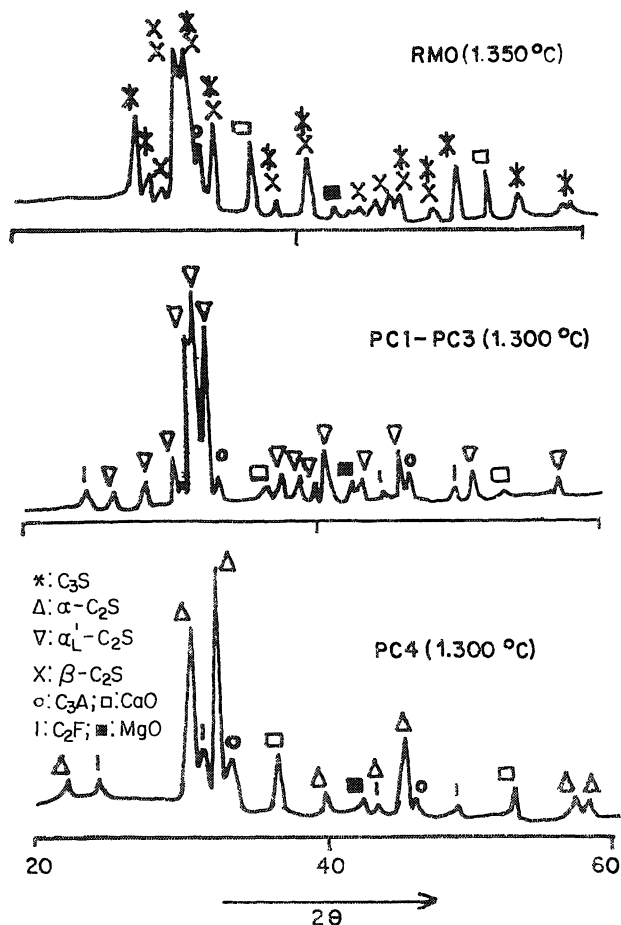


Fig. 1.- Difracción de rayos X de los clinkerés RMO y PC.

Fig. 1.- X-ray diffraction patterns of RMO and PC clinkers.

observe also two characteristic peaks of C_3A phase at $d = 2,70 \text{ \AA}$ and $d = 1,91 \text{ \AA}$ (21) without appreciable change in intensities of those peaks between the three samples.

The sample PC4, with high P_2O_5 content at approximately 8 wt%, shows that the principal identified phase is $\alpha-C_2S$ (highest temperature polymorph of C_2S) with C_3A and considerable amount of non reacted CaO.

Free lime analysis

The free lime in final products was estimated by titrating the ethylen-glycol extract against 0,1N HCl. The results are given in table II. The samples (PC1-PC3) show relatively low free lime content which don't exceed 0.50 wt%. PC4 present a high level of free CaO, we attribute this fact to the high LSF (110%) in this sample. The high unreacted CaO, observed in RMO, is normal at this temperature (1.350 °C), the clinkering reaction is not yet achieved.

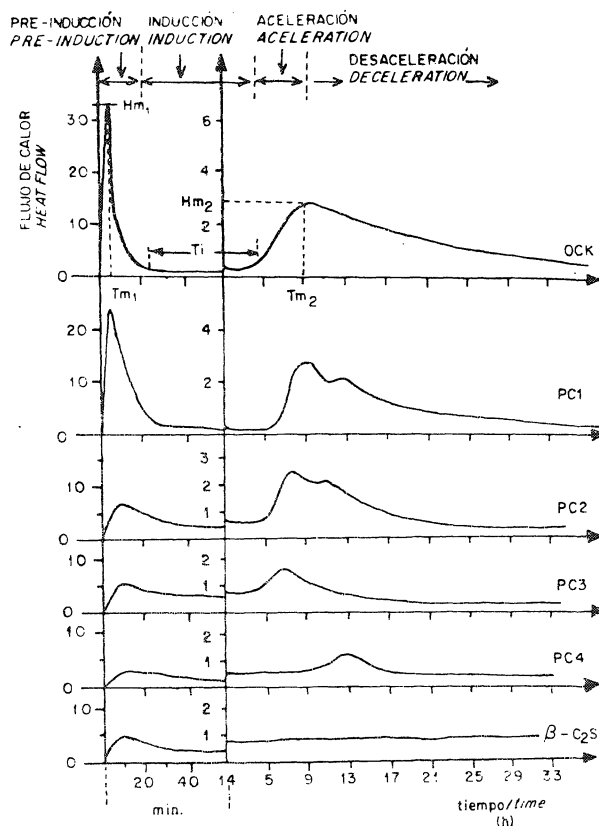


Fig. 2.- Curvas calorimétricas de hidratación a 26 °C con agua/sólido = 0,50 de clinkerés PC, OCK y referencias $\beta-C_2S$.

Fig. 2.- Hydration calorimetric curves at 26 °C with water/solid = 0.50 of PC clinkers, OCK and $\beta-C_2S$ references.

Actividad hidráulica

Los clínkeres PC1-PC4 y las muestras de referencia β -C₂S y OCK (Tabla III) se estudiaron por calorimetría (Tian-Calvet). Las curvas resultantes representan el calor desprendido frente al tiempo de hidratación, desde el momento de la mezcla del producto con el agua hasta transcurridas 32 horas de su hidratación, tal y como puede verse en la figura 2.

La reacción de hidratación de los clínkeres es a menudo compleja y transcurre, en los períodos iniciales, a través de cuatro etapas (7, 22, 23). Esas etapas se denominan: de preinducción, inducción, aceleración y deceleración. En la tabla IV se da la caracterización de esos estados en las muestras estudiadas, comparándolas con las de referencia, β -C₂S y OCK:

Hydraulic activity

The elaborated clinkers (PC1-PC4) and reference samples β -C₂S and OCK (characterized in Table III) were subjected to isothermal microcalorimetric measurements (Tian-Calvet). The resultant curves, representing the rates of heat evolution, immediately and during 32 hours after hydration, are shown in figure 2.

The hydration reaction of clinkers is rather complex and involves, at the early period, four stages, as commonly adopted in the literature (7,22,23). The characterization of those stages, named pre-induction, induction, acceleration and deceleration, is summarized in table IV.

TABLA II (TABLE II)

Fases cristalinas identificadas y contenido en cal libre (RMO,PC1-PC4)
(Identified crystalline phases and free lime content in heated samples (RMO,PC1-PC4))

Muestras (Samples)	Temperatura de calentamiento (°C) (Heating temperature) (°C)	Fases identificadas. Cantidad decreciente → (Identified phases. In decreasing amount →)	Cal libre (% en peso) (Free lime (wt%))
RMO	1.350	C ₃ S- β -C ₂ S-CaO-C ₃ A-MgO	10,15
PC1-PC3	1.250-1.300	α _L '-C ₂ S-C ₃ A-C ₂ F-MgO-CaO	PC1 : 0,20 PC2 : 0,44 PC3 : 0,47
PC4	1.250-1.350	α -C ₂ S-CaO-C ₃ A-C ₂ F-MgO	8,35

TABLA III (TABLE III)

Características del clínker de cemento Portland (OCK) industrial utilizado como referencia para el estudio calorimétrico de la hidratación
(Characteristics of ordinary industrial Portland clinker (OCK) used as reference for hydration calorimetric study)

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Análisis químico (% en peso) (Chemical analysis (wt%))	63,25	21,40	5,91	3,73	
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO _L
Composición potencial (% en peso) con cálculo de Bogue (Potential composition (wt%) with Bogue calculation)	49,81	23,75	9,35	11,34	1,05

TABLA IV (TABLE IV)

Caracterización de las etapas de hidratación de las muestras (PC1-PC4) frente a las muestras de referencia β -C₂S y (OCK)
 (Characterization of hydration stages of samples (PC1-PC4) compared to reference samples β -C₂S and (OCK))

Etapas (Stages)	Pre-inducción (Pre-induction)		Inducción (Induction)	Aceleración (Acceleration)		Desaceleración (Deceleration)
	Hm ₁ (a.u.)	Tm ₁ (min)		Hm ₂ (a.u.)	Tm ₂ (h)	
OCK	330	4	160	28	9	
PC1	240	4	270	26	8	+ hombro a 12 h (+ shoulder at 12 h)
PC2	60	10	210	24	7	+ hombro a 10,5 h (+ shoulder at 10.5 h)
PC3	50	10	190	16	6	
PC4	20	15	510	10	12	
β -C ₂ S	40	10	Flujo constante (Constant flow)			

Hm₁ indica el máximo de velocidad de desprendimiento de calor en el período de preinducción, y Tm₁ el intervalo de tiempo que transcurre desde el contacto con el agua hasta Hm₁, indicado por el primer pico. El segundo pico se caracteriza de forma igual, por Tm₂ y Hm₂. El período de inducción, o “período durmiente” es el intervalo de tiempo, Ti, que transcurre entre el mínimo del primer pico y el comienzo del segundo (de aceleración), que corresponde al fraguado. Durante la etapa de deceleración puede observarse un tercer pico que se ha atribuido a una segunda fase de hidratación del C₃A, lo cual puede suceder cuando está en elevada proporción en el clinker (7, 23).

El tamaño del primer pico, observable en todas las curvas calorimétricas, se reduce de forma considerable desde la PC1 hasta la PC4. La curva correspondiente a la muestra PC1 es muy parecida a la de la OCK. En el resto, el primer pico es menos intenso y de mayor anchura en la primera hora de hidratación. El período durmiente del PC1 es relativamente amplio, lo que refleja un efecto retardador que es tanto menor cuanto mayor es el contenido de P₂O₅.

Las muestras PC1-PC3, con elevado contenido en α _L-C₂S dopado con fosfatos, exhiben una evolución del calor similar al clinker industrial (OCK), el cual tiene una alta proporción de C₃S. Esos clínteres manifiestan una liberación de calor similar a la correspondiente de un fraguado normal en el OCK, que transcurre entre las 4 y 8 horas de su

Hm₁ indicate the maximum rate of heat liberation, in the pre-induction period, and Tm₁ the time interval from just after contact with water to Hm₁, revealed by a first peak. The second peak is characterized, identically, by Tm₂ and Hm₂. The induction period or dormant period is the time interval Ti between the falling off in the first heat output and the increasing of second heat evolution, named acceleration, which represent the setting. During the deceleration period a third peak can be observed, it is generally attributed to the second stage of C₃A hydration, if this latter is present in high content in clinker (7,23).

The results show that the magnitude of the first peak, revealed by all samples, is considerably reduced from PC1 to PC4. PC1 shows a closeness to OCK as a reference. The first peak of the other samples are lower and they present a wide behaviour in time during the first hour. The dormant period of PC1 is relatively extended, reflecting a retarding effect which is diminished with increasing P₂O₅ content.

The samples PC1-PC3, with high amount of α _L-C₂S doped with phosphate, exhibit comparable heat evolution to industrial clinker OCK, with high C₃S content. These clinkers displayed heat liberation, during the normal setting period of OCK, located between 4 to 8 hours after hydration. This is not been

hidratación. Esto no lo indica la curva calorimétrica del β - C_2S . La máxima velocidad de desprendimiento de calor en los fraguados de clínkeres PC, Hm_2 , y el correspondiente intervalo de tiempo, Tm_2 , disminuye desde PC1 hasta PC3, es decir, con el aumento en el contenido en P_2O_5 .

En las curvas calorimétricas de PC1 y PC2 se observa un pico débil en el período de desaceleración que se atribuye al calor liberado por la hidratación del C_3A , dado que aún puede permanecer anhidro en las muestras que lo contienen en elevada proporción. La cantidad de Al_2O_3 inicial en los crudos del PC1 y del PC2 es la más elevada de todas las muestras.

La muestra PC4, con gran proporción por α - C_2S , muestra una baja liberación de calor a excepción de un pico débil a las 13 horas asignado a la segunda etapa de hidratación del C_3A .

DISCUSIÓN

En lo que se refiere a la composición mineralógica y a la cal libre en las muestras PC, se advierte que los crudos PC1-PC3 han presentado una buena facilidad de cocción a las temperaturas correspondientes (1.250-1.300 °C). Se comprueba que la cal libre residual después del tiempo preciso para la cocción (10-15 min) es baja, no excede del 0,50%. La aparición de fase ferrítica en esas muestras, a 1.250 °C es otra indicación que demuestra la combinabilidad de la cal con el hierro a esa temperatura.

Los resultados de los estudios de hidratación efectuados con medidas microcalorimétricas, demuestran que los clínkeres PC1-PC-3 presentan una hidraulicidad media entre la del β - C_2S y el clínker industrial, OCK. El PC1 tiene una alta reactividad inicial en los primeros minutos, como lo indica la elevada velocidad de liberación de calor, similar a la del OCK. Las otras muestras indican un relativo bajo calor de hidratación en esta primera fase.

La etapa de inducción o "durmiente" del PC1 es superior al de la del OCK en unos 110 minutos. Esta diferencia se ve reducida en las muestras PC2 y PC3 hasta 50 y 30 minutos respectivamente, pero la magnitud de la evolución del calor debido al fraguado es menor en estos últimos que en el PC1. A pesar del largo período de inducción del PC1, la aceleración en la evolución del calor es mucho más intensa y el tiempo de fraguado se consigue antes o con el mismo tiempo que el final del fraguado del OCK.

En resumen, parece ser que los estudios calorimétricos de los clínkeres PC elaborados (especialmente el PC1) presentan, después de la reacción con agua, un

manifested in β - C_2S calorimetric curve. The maximum rates, of setting heats of PC clinkers Hm_2 , and here final times Tm_2 , decrease, from PC1 to PC3, with increasing P_2O_5 content.

The calorimetric curves of PC1 and PC2 disclose a weak peak on the deceleration period, we attribute this heat to the hydration reaction of unhydrated C_3A which may be present in high amount in these samples. The initial Al_2O_3 oxide percentages are the highest in raw meals of PC1 and PC2.

The sample PC4, with a large α - C_2S constitution, shows a low wide heat liberation excepted a weak peak at 13 h, simulated to the second stage of hydration of identified C_3A in this sample.

DISCUSSION

As regard the mineralogical composition and free lime content in PC samples, we observe that the raw meals PC1-PC3 have presented a good burnability at the mentioned temperature (1.250 - 1.300 °C). As a matter of fact the residual free lime after required time of burning (10 - 15 min) is low and don't succeed 0,50 wt%. The apparition of ferritic phase in these samples, at 1250 °C, is another indication showing the combinability of calcium oxide with iron at this temperature.

The results of hydration study, realised with microcalorimetric measurements, show that (PC1-PC3) clinkers exhibit a intermediate hydraulic comportment between these of β - C_2S and industrial clinker (OCK). PC1 presents a high initial reactivity in the first minutes reveled by a high rate of heat liberation which is approach to the of OCK. The other samples display a relatively low magnitude of heats in this first stage.

The dormant period of PC1 is longer than the one of OCK about 110 minutes. This difference is reduced to 50 and 30 minutes, respectively in PC2 and PC3, but the magnitude of heat evolution corresponding to setting stage, in these latters, is less higher than PC1. In spite of the long dormant period of PC1, the acceleration heat evolution is much more intensive and the setting time is acheeved before or around the final setting of OCK.

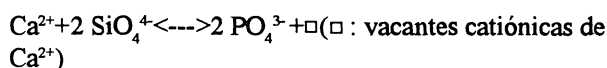
Altogether, it seems that the elaborated PC clinkers (especially PC1), have presented, after reaction with water, a typical behaviour of industrial portland clinkers.

comportamiento similar al de los clínkeres portland industriales, dado que en el gráfico del registro calorimétrico correspondiente se forman dos picos separados por un período de inducción.

Según estudios realizados sobre curvas calorimétricas de clínkeres Portland comunes (22-26), el primer pico, con rápida actividad química, es debido, principalmente, a la hidratación inicial del C_3S y del C_3A , fases que forman, en primer lugar, C-S-H y C-A-H alrededor de la superficie de los granos. El segundo pico, se asocia a la hidratación secundaria del C_3S , con formación de más productos de hidratación.

En las muestras PC1-PC3, la mayor parte del primero y segundo picos se deben, respectivamente, a la hidratación primaria y secundaria del α'_L - C_2S , que es el componente mayoritario de esas muestras. Los "hombros" que se observan en la etapa de desaceleración del PC-1 y PC-2 son asignados a la reacción del C_3A que aún permanece anhidro.

La elevada hidraulicidad del α'_L - C_2S la atribuimos a la incorporación de fósforo en esta fase, que se realiza por sustitución de grupos (SiO_4) por grupos (PO_4) en la red cristalina. La sustitución puede ocurrir según el esquema siguiente:



lo que apoya la creación de huecos en la estructura cristalina de la belita. La existencia de vacantes en los ortosilicatos es un aspecto importante, ya que aumentan los defectos en la red cristalina y estabilizan los polimorfos de alta temperatura del C_2S . Ambos factores son responsables de incrementar la actividad hidráulica de los silicatos (27, 28). La hidratación más rápida del α' - C_2S está de acuerdo con los resultados que han obtenido MATKOVIC y colab. (29), los cuales han mostrado que la modificación α' , sintetizada con reactivos químicos de laboratorio y dopada con $Ca_3(PO_4)_3OH$, produce gel C-S-H y desarrolla resistencias más rápidamente que el β - C_2S .

CONCLUSIÓN

A partir de los datos anteriormente expuestos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

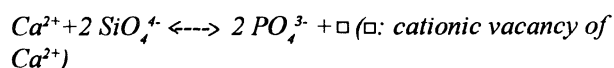
- 1.- Es posible producir un clinker de alto contenido en C_2S , energéticamente beneficioso, por incorporación de fósforo y disminución del módulo de saturación de cal.
- 2.- Con una proporción de P_2O_5 comprendida entre 1,90 y 3,73% (en peso) y un LSF del 76%, se estabiliza

constituted by two thermal peaks separated by a dormant period.

According to a known calorimetric curve investigations of ordinary Portland clinkers (22-26), the first peak with rapid chemical activity, is principally the result of the initial hydration of C_3S and C_3A products forming primarily C-S-H and C-A-H around the grain surfaces. The second peak is do to secondary hydration of C_3S forming more hydration products.

In our samples (PC1-PC3), the major parts of the first and second peaks of heat liberation are respectively do to the first and secondary hydration of α'_L - C_2S , major constituent of these samples. The shoolders, seen in the deceleration stage of PC1 and PC2 are certainly do to the hydration of anhydrous C_3A .

We attribute the observed high hydraulicity of α'_L - C_2S to the incorporation of phosphorus in this phase by substitution of (SiO_4) by (PO_4) groups in the cristalline lattice. The substitution can be occur according to the scheme :



which is in favour of vacancies creation in the lattice of belite network. The existence of vacancies in orthosilicates is a important process to increase the defects in the lattice and stabilise high temperature polymorph of C_2S . Both of those two factors are responsible on enhancing hydraulic activity of silicates (27,28). The faster hydration of α' -form of C_2S is in agreement with previously results of MATKOVIC et al. (29), who have shown that α' -modification, made from chemical reagents, doped with $Ca_3(PO_4)_3OH$, develops C-S-H gel and strength faster than β - C_2S .

CONCLUSION

Following results can be drawn from the presented data above :

- 1 - Using a energetically benefic burning conditions, its possible to produce high C_2S clinker with introducing phosphorus and reducing the degree of lime saturation.
- 2 - At P_2O_5 content lying between 1.90 and 3.73 wt%, and LSF 76 %, the α'_L - C_2S form of belite is stabilized. The

la forma α_1 -C₂S. La velocidad de hidratación del clinker fosfático, con el 1,90% (en peso) es muy superior a la de un clinker portland común, mientras que la evolución de su calor de hidratación es similar.

3 - El polimorfo α -C₂S estabilizado con el 8% de P₂O₅, no muestra actividad hidráulica significativa.

hydration rate of elaborated phosphatic clinker with 1.90 wt% content is much more higher and the evolution of it heat hydration is similar to the one of ordinary portland clinker.

3 - The polymorph α -C₂S stabilized at 8 wt% of P₂O₅ does not show significant hydraulic activity.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) D.K. SMIDTH, A.J. MAJUMDAR and F. ORDAWAY.: Acta. Cryst., 18, pp. 787 (1965).
- (2) S. UDAGAWA, K. URABE, M. NATSUME and T. YANO.: Cement and Concrete Research., vol.10, pp. 139-144 (1980).
- (3) K.H. JOST, B. ZIEMER and R. SEYDEL.: Acta. Cryst., B33, pp. 1696-1700 (1977).
- (4) W. EYSEL and T. HAHN.: "Polymorphism and solid solution of Ca₂GeO₄ and Ca₂SiO₄", Zeitschrift fur Kristallographie, Bd. 131, pp.322-341 (1970).
- (5) J.J. BEAUDOIN and R.F. FELDMAN.: Cement and Concrete Research., vol. 5, pp. 103-108 (1975).
- (6) J.J. BEAUDOIN and V.S. RAMACHANDRAN.: "A new perspective on the hydration characteristics of cement phases", Cement and Concrete research, vol. 22, pp. 689-694 (1992).
- (7) I. JAWED and J. SKALNY.: "Hydration of Portland cement", Structure and Performance of Cements, Edit by P. BARNES, pp. 237-317 (1984).
- (8) W. LERCH and R.H. BOGUE.: "Heat of hydration of Portland cement pastes", J. Res. Nat. Bul. Stand., 12 [9], pp.654-664 (1934).
- (9) S. BRUNAUER, J.C. HAYES and W.E. HASS.: "The heats of hydration of tricalcium silicate and -dicalcium silicate" J. Phy. Chem. 58 [3], pp.279-285 (1954).
- (10) K. FUJII and W. KONDO.: "Estimation of thermochemical data for calcium silicate hydrate C-S-H", Amer. Ceram. Soc., c-220-221 (December 1983).
- (11) G.K/ MOIR and F.P. GLASSER.: "Mineralisers, modifiers and activators in the clinkering process". 9th Intrn. Cong. of Cement Chemistry (I.C.C.C.). New Delhy, vol. I, pp. 125- 152 (1992).
- (12) F. XIUJI, M.S. LONG SHI-ZONG, D. QING-JUN and H. CONG-YUN.: "Investigation on doped α -C₂S with positron annihilation", 8thI.C.C.C., vol. II, p. 128-133 (1986).
- (13) J.H. WELCH and W. GUTT.: "The effect of minor components on the hydraulicity of the calcium silicates", Proceed. 4thI.C.C.C., Washington, vol.1, p. 59 (1962).
- (14) B. MATKOVIC. and J.F. YONG.: " Dicalcium silicates doped with phosphates", 8thI.C.C.C., Vol.II., p. 276-281 (1986).
- (15) M.F. CHBUKOV, V.A. PIACHEV and V.E. MEIKE.: "On the use of phosphorus for Portland cement production". Inform. of high school chemistry and chemical technology., 15, N°3, p.403-405 (1972).
- (16) Y.F. KHNIHI, V.V. TIMACHEV and V.P. RIAZIN.: "On phosphorous containing phases of Portland cement clinker". Trans. Moscow Chem. Techn. Intern., 72, pp.118-120 (1973).
- (17) A.DIOURI, A. BOUKHARI, J. ARIDE, F. PUERTAS and T. VAZQUEZ.: " Formation d'hydroxyapatite Ca₃(PO₄)₃OH en milieu silicaté", Materiales de construccion, vol.44, N°236, pp.5-13 (1994).
- (18) A.DIOURI, A. BOUKHARI, J. ARIDE, F. PUERTAS and T. VAZQUEZ.: "Research of the lime rich portions of the CaO-SiO₂-P₂O₅ system", Materiales de construccion, Vol.45, n°237. pp. 3-13 (1995).
- (19) M. REGOURD.: "Crystal chemistry of Portland cement phases", Structure and performance of cements., Edit. by P. BARNES, pp. 127-138 (1983).

- (20) W. EYSEL and T. HAHN.: "Polymorphism and solid solution of Ca_2GeO_4 and Ca_2SiO_4 ", *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd. 131, pp.322-341 (1970).
- (21) P. MONDAL and J.W. JEFFERY.: *Acta. crystallogr. B.31.*, pp. 681 (1975).
- (22) J.A. FORRESTER.: "A conduction calorimeter for the study of cement hydration", *Cement Technology.*, vol. 1, Nº3, pp. 95-99 (1970).
- (23) J. BENSTED.: "Some applications of conduction calorimetry to cement hydration", *Advances in Cement Research.*, vol. 1, Nº1, pp. 35-44 (october 1987).
- (24) W.J. Mc CARTER and A.B. AFSHAR.: "Monitoring chemico-physical changes and microstructure development in OPC during early hydration", *8th I.C.C.C.*, vol. III, pp.198-203 (1986).
- (25) H.F.W. TAYLOR.: "Chemistry of cement hydration", *8th I.C.C.C.*, vol. I, pp.82-110 (1986).
- (26) P. BARET.: "Hydration mechanism of calcium silicates (C_3S , C_2S) cement compounds, through the general concept of the reactivity of solids", *8th I.C.C.C.*, vol. III, pp.86-92 (1986).
- (27) G.K. MOIR. et F. P. GLASSER.: "Mineralisers, modifiers and activators in the clinkering process", *9th I.C.C.C. (NEW DELHY)*, vol. I, pp.125-152 (1992).
- (28) Y. NANRU, Z. HUA and Z. BLGIAN.: "Study of hydraulic reactivity and structural behaviour of very active- C_2S ", *9th I.C.C.C. (NEW DELHY)*, vol. I, pp.285-291 (1992).
- (29) B. MATKOVIC, V. CARIN and J.F. YOUNG.: "Dicalcium silicate doped with phosphates", *8th I.C.C.C.*, vol. II, pp. 276-282 (1986).

* * *

publicación del IETCC/CSIC



**JORNADAS SOBRE
RESTAURACIÓN Y CONSERVACIÓN
DE MONUMENTOS**
Madrid, 24 y 25 de abril de 1989

Esta publicación recoge las ponencias e intervenciones presentadas en las Jornadas sobre Restauración y Conservación de Monumentos, celebradas en el Instituto Eduardo Torroja en colaboración con el Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, y cuyo interés y vigencia hacen de esta obra un valioso instrumento de consulta para los profesionales interesados en la temática de la conservación y restauración del Patrimonio artístico y cultural.

Un volumen de 19,5 x 21 cm, 204 págs., con numerosas fotografías en color, figuras de línea, gráficos, tablas, etc.

Madrid, 1991.
Existencia limitada de ejemplares.

Índice

- Prólogo: Antonio Mas-Guandámez Lafarga
- Conclusiones
- Presentación: Fernando Aguirre de Ycaula
- El Patrimonio Cultural como método científico: Antonio Mas-Guandámez Lafarga
- LA PIEDRA: (Doradilla)
- Mecanismos de Degradación
- Mecanismos de alteración en materiales pétreos: M.º Angeles Vicente
- Deterioro de materiales pétreos por microorganismos: C.ªterro Saiz Jiméneiz
- Métodos de diagnóstico
- Aplicación de los ensayos físico-mecánicos y de la instrumentación analítica aplicada al diagnóstico del estado de deterioro de los materiales pétreos: Francisca Puertas Marín
- Aplicación de la instrumentación analítica para la caracterización química y física de los materiales pétreos, orientada al diagnóstico de su estado de deterioro: M.ª Teresa Blanco Varra
- Estudio del estado de deterioro de los materiales pétreos en conjuntos monumentales: María Pilar Lusañ
- La armería y el conjunto catedralicio de Salamanca: María Pilar de Lusañ
- Deterioro de los materiales artísticos, en la Catedral de Toledo: M.ª Teresa Blanco Varra
- Colonización y alteración de la redra por liq. uenos, briofitos y plantas superiores en las Catedrales de Salamanca, Sevilla y Toledo: J. García Rowe y C. Saiz Jiméneiz
- La restauración y rehabilitación del conjunto catedralicio de Salamanca: Valentín Bermúdez Sánchez-Moreno
- Materiales de Reparación
- Materiales de reparación: sus mecanismos de actuación y criterios de selección: limpieza y protección de fachadas: José María Cabrera Garrido
- Exposición de casos prácticos por empresas especializadas: AGROMAN, Empresa Constructora: A. Julián Plente Martín
- Experiencias en la Restauración y conservación de Monumentos: TEXNA, S.º A. M. Cabanell De Mas
- TIERRA (adobe y tapal): Mecanismo de degradación
- El Patrimonio construido con tierra: necesidad de su preservación: Julian Salas
- Métodos de Diagnóstico y Ensayo
- Consolidación, mejora y nuevas técnicas de construcción con tierra: M.º Jesús Guineza
- Sistema de Reparación
- La Muralla de Niebla (Huelva): Ismael Guzmán González
- Rehabilitación del Castillo de Tiral de los Guzmanes de León: Mariano Vázquez y Eloy Aljorri
- Rehabilitación de la casa-castillo de Betera, Valencia: Francisco Jurado Jiméneiz
- Actuaciones recomendables en restauraciones de edificios antiguos: Galder López Collada
- OBRAS DE FABRICA DE LADRILLO Y REVESTIMIENTO TRADICIONALES
- Mecanismos de Degradación
- Efflorescencias: José Carralón Jorita
- Métodos de Diagnóstico y ensayo
- Patología constructiva de fachadas urbanas: Juan Muñoz Garrido
- Métodos de eliminación de humedades por capilaridad: Fernando Emilia Velasco