

Fases compatibles en estado sólido en el sistema $\text{CaO-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$

Solid state compatibilities in $\text{CaO-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ system

M.T. BLANCO-VARELA (*) y S. JIMÉNEZ MOLINA (**)
(*) Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja"-CSIC
(**) Repsol Química

ESPAÑA

Fecha de recepción: 12-V-97
Fecha de aceptación: 24-VII-97

RESUMEN

Se han sintetizado en atmósfera abierta las dos fases fluoradas del sistema $\text{CaO-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$: $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ y $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$. La síntesis del $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ a 1.100°C ha sido posible sin pérdida de F, cuando la mezcla estequiométrica de CA y CaF_2 se empastilló a presión y aplicando vacío, como modo de evitar la presencia de humedad. De acuerdo con los resultados de Análisis Termogravimétrico, la presión de vapor de las fases fluoradas, a 1.100°C , es muy baja y sigue el orden: $\text{CaF}_2 < 3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2 < \text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$. A 1.000°C , el sistema se comporta como condensado.

Se han verificado algunas relaciones de fases compatibles en estado sólido, en el sistema $\text{CaO-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$, a 1.000°C . Las relaciones de fases compatibles que se han encontrado coinciden con aquéllas descritas por Chatterjee, y son diferentes a las encontradas por Brisi y Rolando.

SUMMARY

In open atmosphere the two phases containing fluorine, $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ and $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$, laying in the $\text{CaO-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$, were synthesized. The synthesis of the $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ at 1.100°C was possible without loss of F, when the stoichiometric mixture of CA and CaF_2 was pressed into tablets and was applied vacuum, avoiding in such a way the presence of moisture. According to TGA studies, the vapour pressure of phases containing fluorine, at 1.100°C is very low and follows this sequence: $\text{CaF}_2 < 3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2 < \text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$. At 1.000°C the system behaves as condensated.

Verification of some compatibilities in solid state in the system $\text{CaO-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ at 1000°C has been done. Compatibility triangles found are the same described by Chatterjee, and different from the compatibilities given by Brisi and Rolando.

INTRODUCCIÓN

Las modificaciones introducidas por el CaF_2 en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, son de interés en la química del cemento debido a su acción mineralizadora y fundente y a que dicho sistema contiene las mismas fases que algunos cementos especiales (cementos mineralizados, cemento blanco resistente a los sulfatos, cementos belíticos, etc.) (1-4).

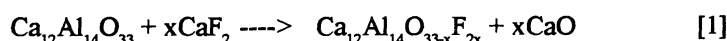
INTRODUCTION

Modifications introduced in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ equilibrium system by the presence of CaF_2 are of interest in the chemistry of cement because its fluxing and mineralizing properties and due to it contains phases involved in special cements (mineralized cements, SR-white cement, belitic cements) (1 to 4).

En el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ se conoce un compuesto ($3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$) y una disolución sólida de C_{12}A_7 y CaF_2 cuyo término más rico en CaF_2 es el $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$.

El $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ cristaliza en el sistema hexagonal con $a = b = 17,29\text{ \AA}$ y $c = 7,01\text{ \AA}$. Su punto de fusión es $1.507^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ (8). Hay discrepancias en la literatura respecto de la estabilidad de este compuesto ternario en atmósfera abierta (9, 10) debido a su alta presión de vapor a la temperatura de síntesis. Algunos autores defienden la posibilidad de sintetizar $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ en atmósfera abierta, si se evita la humedad (11, 12).

Con respecto al C_{11}A_7 ss, la solución sólida de CaF_2 en C_{12}A_7 se forma cuando dos átomos de halógeno sustituyen a uno de oxígeno en la estructura del C_{12}A_7 (13, 14), de acuerdo con la reacción:



siendo 1 el máximo valor de x . La formación de la disolución sólida se produce sin pérdida importante de flúor a temperaturas comprendidas entre 900 y 1.300 °C (13).

La figura 1a muestra las compatibilidades subsolidus encontrada por Chaterjee y colaboradores en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ (5, 6).

El $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ es compatible con el $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$, CA , C_2A , y CaF_2 . Asimismo, el CaF_2 es incompatible con C_3A , C_{12}A_7 y CA . Ni el C_3A ni el C_{12}A_7 tienen campo de estabilidad en composiciones que contengan CaF_2 en proporción superior al 5,54% en peso. El $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ es compatible con el CaO en este sistema ternario, y el campo de estabilidad del C_3A queda limitado por la línea $\text{CaO-C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$.

A ternary phase in condensed state, ($3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$) and a solid solution of C_{12}A_7 and CaF_2 (being $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ the richest term of the solution) are known to exist in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ system.

$3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ crystallizes in hexagonal system with $a = b = 17,29\text{ \AA}$ and $c = 7,01\text{ \AA}$. Melting point of this compound is $1.507^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ (8). There is a discrepancy between different authors concerning the stability of this ternary compound in open atmosphere (9,10) because of its high vapour pressure at synthesis temperature. However different authors claim the possibility to synthesize $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ in open atmosphere if humidity is avoided (11,12).

With regard to the C_{12}A_7 ss, it can be said that the solid solution of CaF_2 in C_{12}A_7 is formed when two halogen atoms replace one oxygen atom in the structure of C_{12}A_7 (13,14) according to the reaction:

being 1 the maximum value of x . The formation of this solid solution is produced without important fluorine loss at temperatures between 900 and 1.300 °C (13).

Figure 1a shows subsolidus compatibilities found by Chaterjee et al in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ system (5,6).

$3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ is compatible with $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$, CA , C_2A , and CaF_2 ; CaF_2 is incompatible with C_3A , C_{12}A_7 , and CA . Both C_3A and C_{12}A_7 do not have stability field in compositions having CaF_2 higher than 5,54% wt. $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ is compatible with CaO in this ternary system, and the C_3A stability field rest limited by the tie line $\text{CaO-C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$.

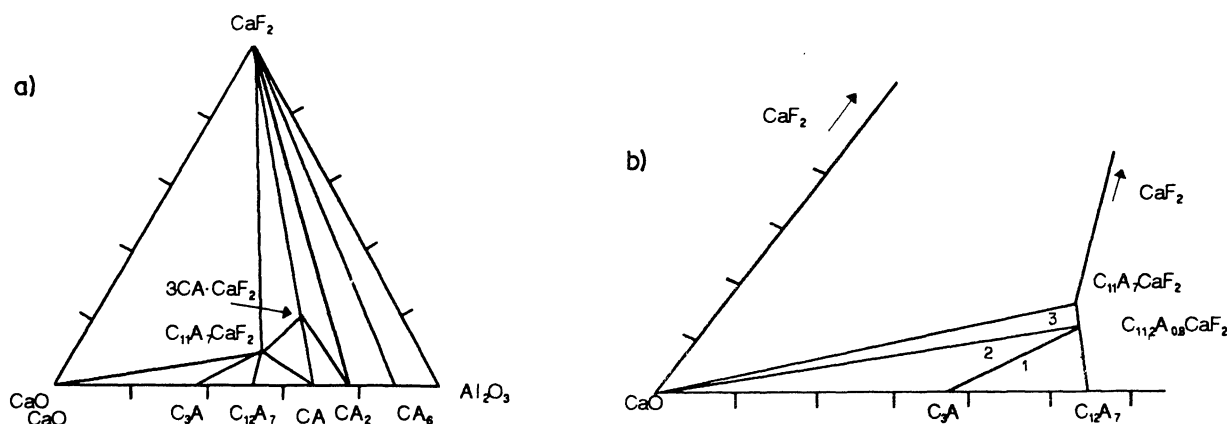


Fig. 1.- Relación de fases compatibles a temperatura subsolidus en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$, a) según Chaterjee et al. (5,6) y b) según Brisi y Rolando (7).

Fig. 1.- Subsolidus relationship in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ system, a) by Chaterjee et al. (5,6) and b) by Brisi and Rolando (7).

Brisi y Rolando (7) inicialmente y después Massazza y colaboradores (15) describieron la existencia de un punto intermedio en la línea de disolución sólida $C_{12}A_7-C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, (Fig. 1b) lo que modificaría las fases compatibles en estado sólido publicadas por Chatterjee.

Finalmente, en la tabla 1 se muestran las composiciones y las temperaturas de los puntos invariantes encontrados en el sistema ternario (5,6,9,11,16,17). Cabe destacar un punto invariante que aparece entre el CaO y el $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$. Sin embargo, la presencia de CaF_2 produce la formación de $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ pero no una reducción en la temperatura de los puntos invariantes que existen entre el C_3A y el $C_{12}A_7$ o entre el CA y el $C_{12}A_7$. La temperatura más baja a la que aparece líquido en el sistema (1.230 °C), se produce en el triángulo de compatibilidad $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ -CaO- CaF_2 .

El objetivo de este trabajo es comprobar la estabilidad térmica de los compuestos fluorados a 1.000 °C y revisar las compatibilidades en estado sólido en el sistema CaO-CaO·Al₂O₃-CaF₂.

Brisi and Rolando (7) initially and later Massazza et al. (15) talked about the existence of an intermediate point in the line of solid solutions $C_{12}A_7-C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ (Fig. 1b) which would partially modify the compatibilities in solid state published by Chatterjee.

Table 1 shows the temperature and composition of the invariant points in the ternary system (5,6,9,11,16,17). Here it is worthy to remark a new and interesting invariant point which appears between CaO and $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$. However the presence of CaF_2 , forming $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ do not involve a reduction in the temperature of the invariant points that exist between $C_3A-C_{12}A_7$ or CA- $C_{12}A_7$. The lowest temperature at which liquid appears (1230 °C) is produced in the compatibility triangle $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ -CaO- CaF_2 .

The aim of these work is to comprove the thermal stability of the phases containing F at 1.000 °C and to revise the solid state phases relationship in the CaO-CaO·Al₂O₃-CaF₂ system.

TABLA 1 (TABLE 1)

Temperatura y composiciones de los puntos invariantes en el sistema CaO - Al₂O₃ - CaF₂ (5,6,9,11,16,17)
(Temperature and compositions of the invariant points in CaO -Al₂O₃ - CaF₂ system (5,6,9,11,16,17))

FASES (PHASES)	COMPOSICIÓN (COMPOSITION) (% wt)	TEMPERATURA (TEMPERATURE) T (°C)
CaO - $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	18,2% CaO	1.480 ± 10
CA - $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	50% CA	1.515 ± 10
C_3A - $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	22% $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	1.468 ± 10
$C_{12}A_7$ - $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	miscibilidad (<i>miscibility</i>)	
CA - 3CA·CaF ₂	11% CaF ₂	1.448 ± 10
3CA·CaF ₂ - CaF ₂	inmiscibilidad (<i>inmiscibility</i>) 34% and 95% CaF ₂	1.472 ± 10
3CA·CaF ₂ - CaF ₂	97,5% CaF ₂	1.405 ± 10
$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ - CaO - - C_3A	54,6% CaO, 1.1% CaF ₂ , 44,3% Al ₂ O ₃	1.455 ± 10
CaO - $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ - - CaF ₂	38% CaO, 22% Al ₂ O ₃ ,	1.230 ± 10
CaO - CaF ₂	80,6% CaF ₂	1.360 ± 10

EXPERIMENTAL

Para el estudio de las compatibilidades se procedió a la síntesis previa de las fases existentes en el sistema CaO-CaO·Al₂O₃-CaF₂. Dichas síntesis se hicieron mezclando reactivos de laboratorio de pureza R.A. y calcinando las mezclas a las temperaturas y tiempos de síntesis descritos en la tabla 2. Se efectuaron, además, diversas moliendas intermedias durante las síntesis, con el objeto de homogeneizar las muestras y favorecer las reacciones. La pureza de las fases se comprobó a través de DRX.

El C₁₁A₇·CaF₂ se sintetizó al aire a partir de la mezcla estequiométrica de compuestos mostrada en la tabla 2.

La síntesis del 3CA·CaF₂ se efectuó calentando a 1.100 y 1.200 °C, durante distintos tiempos, la mezcla estequiométrica de CA y CaF₂. En algunos casos las muestras fueron empastilladas previamente, con presión y aplicacando vacío, tal y como se muestra en la tabla 3.

Tanto el CaF₂ como los fluoraluminatos cálcicos, poseen una elevada presión de vapor a altas temperaturas, por lo que se estudió su estabilidad térmica a través de Análisis Termogravimétrico (ATG). Las condiciones de registro fueron: velocidad de calentamiento 4 °C/min, 400 mg de peso y sensibilidad del TG 10 mg.

EXPERIMENTAL

For the study of compatibilities, a previous synthesis of the existing phases in the CaO-CaO·Al₂O₃-CaF₂ system was done. Those syntheses were carried out mixing R.A. pure chemical reactants and calcining the mixes at temperatures and times described in table 2. Besides, several intermediate grindings were done during the synthesis to homogenize samples and to favour reactions. Phases pureness was verified through X-ray diffraction.

The C₁₁A₇·CaF₂ was synthesized, in the open, starting from the compound stoichiometric mixture shown in table 2.

The synthesis of the 3CA·CaF₂ was obtained by heating the CA and CaF₂ stoichiometric mixture at 1.100 °C and 1.200 °C and at different times, in some cases by previously pressing it into tablets and applying vacuum, in the way shown in table 3.

Given the high vapour pressure of the CaF₂ and of the fluoraluminates at high temperatures, the thermal stability of the synthesized phases was checked through Thermal Gravimetry Analisis (TGA). Registration conditions were : 4 °C/min heating speed, 400 mg weight, and 10 mg TG sensitiveness.

TABLA 2 (TABLE 2)

Condiciones de síntesis de las fases (Conditions of phases synthesis)

COMPUESTOS (COMPOUNDS)	REACTIVO (Relaciones molares) (REACTIVE (Molar relations))	TEMPERATURA (TEMPERATURE) (°C)	TIEMPO (TIME) (h)
CaO	CaCO ₃	1.000	3
C ₃ A	3CaCO ₃ + Al ₂ O ₃	1.350	70
C ₁₂ A ₇	12CaCO ₃ + 7Al ₂ O ₃	1.250	24
C ₁₁ A ₇ ·CaF ₂	11CaCO ₃ + 7Al ₂ O ₃ + CaF ₂	1.100	89
CA	CaCO ₃ + Al ₂ O ₃	1.350	25
3CA·CaF ₂ *	3CA + CaF ₂	1.100	2-5

* reactivos empastillados a vacío y 9 atmósferas de presión (synthesized pelleting reactants at 9 atm in vacuum).

La comprobación de algunas compatibilidades en estado sólido en el sistema $\text{CaO-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ a 1.000°C se efectuó a partir de mezclas de C_3A , $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_{12}\text{A}_7$, con CaF_2 y de $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ con $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$, según se muestra en la tabla 5.

Las mezclas de fases se homogeneizaron en mortero de agata, utilizando etanol como medio dispersante. Las muestras homogeneizadas y secas fueron tratadas térmicamente a la temperatura de 1.000°C durante distintos tiempos (Tabla 5). En todos los tratamientos térmicos realizados, las muestras fueron templadas al aire.

Las fases formadas durante el calentamiento se identificaron por DRX.

RESULTADOS

Síntesis y estabilidad térmica de los fluoraluuminatos cálcicos

La síntesis del $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ fue posible en las condiciones descritas, sin importantes pérdidas de F. De acuerdo con distintos autores (13) este compuesto no es estable a alta temperatura en atmósfera totalmente seca, e incluye grupos OH en su estructura, que se pierden a temperaturas superiores a 900°C .

La síntesis al aire del $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ es posible calentando la mezcla estequiométrica y homogénea de CA y CaF_2 , empastillada a presión y a vacío, a 1.100°C durante 2 horas.

En la tabla 3 se muestran los compuestos identificados a través de DRX en la mezcla de CA y CaF_2 sometida a tratamientos térmicos en distintas condiciones.

En todas las muestras excepto en la empastillada al vacío y calentada 2 horas a 1.100°C , se observa la presencia de C_{12}A_7 ss, lo que indica que hay volatilización de F y por tanto enriquecimiento en CaO de la composición de las muestras.

En la tabla 4 se presenta la pérdida de peso observada por ATG en función de la temperatura, en las muestras CaF_2 , $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$, $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ y de la mezcla $3\text{CA} + \text{CaF}_2$. Esta pérdida de peso está expresada en % en peso respecto al contenido en F de la muestra.

La pérdida de peso observada por ATG en el $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ calentado dinámicamente hasta 1.100°C y mantenido durante 3 horas a dicha temperatura fue de 1,4% del F contenido en la muestra.

Verification of some compatibilities in solid state in the system $\text{CaO-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ at 1000°C has been done studying mixes of C_3A , $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_{12}\text{A}_7$ with CaF_2 and mixes of $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ with $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ according to data given in table 5.

Phases mixes were homogenized in agatha mortar using ethanol as dispersant medium. The samples homogenized and dried were thermal treated at 1000°C and 1100°C at different times (Table 5). In all thermal treatments carried out, samples were quenched in air.

Phases formed after heating were identified by XRD.

RESULTS

Synthesis and thermal stability of fluorinated phases

Synthesis of the $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ was made possible in the stated conditions, without important losses of F. According to different authors (13) this compound is not stable at high temperature in a totally dry atmosphere, and includes OH groups in its structure, which are lost at temperatures higher than 900°C .

Synthesis of the $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ is made possible by heating the stoichiometric and homogeneous mixture of CA and CaF_2 compressed into tablets and in vacuum, at 1.100°C for two hours.

Table 3 shows the compounds identified through XRD in the CA and CaF_2 mixture submitted to thermal treatments under different conditions.

In all samples except for the vacuumed tablet and heated for two hours at 1100°C , there are different amounts of C_{12}A_7 ss which indicate volatilization of F and therefore the sample composition is enriched with CaO.

Table 4 shows the weight loss observed through TGA versus the temperature, in samples CaF_2 , $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$, $\text{C}_{11}\text{A}_7\cdot\text{CaF}_2$ and in the mixture $3\text{CA} + \text{CaF}_2$. This loss is expressed in weight % as for the content of F in the sample.

The weight loss seen through TGA in $3\text{CA}\cdot\text{CaF}_2$ dynamically heated until 1100°C and kept for 3 hours at same temperature was 1,4% of the F content of the sample.

TABLA 3 (TABLE 3)
Fases obtenidas en diferentes condiciones de calentamiento
(Phases obtained after some different heating conditions)

Mezcla (Mix)	T(°C)	t(h)	Fases identificadas (Identified phases)				Condiciones (Conditions)
			3CA·CaF ₂	C ₁₂ A ₇ SS	CA	CaF ₂	
3CA + CaF ₂	1.100	5	XX	XXX	□	□	----
		20	XX	XXX			
		7	XXX	XXX			Empastillado (Pelletized)
		20	XXX	XXX			
		2	XXX				Empastillado + Vacío (Pelletized) + (Vacuum)
		5	XXX	□	□		
	21	XXX	XX	XX			
	1.200	10	XX	XXX	X		---

XXX Mucho (Many) xx Moderado (Moderate) x Poco (Little) □ Trazas (Traces)

TABLA 4 (TABLE 4)

Datos de ATG. Pérdidas de peso de fases que contienen flúor (% F perdido/F total)
(TGA data. Loss of weight of phases containing fluorine (%F loos %/F total))

T(°C)	PÉRDIDA DE PESO (LOSS OF WEIGTH)			
	3CA·CaF ₂	C ₁₂ A ₇ ·CaF ₂	CA + CaF ₂	CaF ₂
900	----	----	inicio (start)	----
1.000	inicio (start)	0,05		
1.100	0,18	0,68	17	0,041
1.150				0,051
1.200		0,93		0,077
1.250				0,1
1.300		1,20		0,15
1.400		1,20		

Sistema CaO-CaO·Al₂O₃-CaF₂

La composición de las muestras de partida, los tratamientos térmicos, así como los compuestos identificados por DRX después del calentamiento se

CaO-CaO·Al₂O₃-CaF₂ system

Starting mixes of pure phase, thermal treatments duration and compounds identified by XRD after the

dan en la tabla 5. La figura 2 muestra la posición de las composiciones en el diagrama ternario.

La formación de $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ ocurre en todo rango de composiciones situadas en la línea C_3A-CaF_2 estudiada. Para composiciones con contenidos en CaF_2 entre 0 y 3,5% en peso, se identifican los compuestos $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, CaO y C_3A (muestra CAF1 a CAF3); en composiciones con un 4 y 6% en peso de CaF_2 , se identifica $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ y CaO (muestra CAF4 y CAF5).

heating, are shown in table 5. Figure 2 shows compositions laying in the ternary diagram.

$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ formation occurs in compositions laying in the studied C_3A-CaF_2 line. For compositions with CaF_2 contents between 0 and 3,5 % wt, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, CaO and C_3A are identified (CAF1 and CAF3 samples); in compositions having CaF_2 4 and 6% wt, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ and CaO are identified (CAF4 and CAF5 samples).

TABLA 5 (TABLE 5)

Compuestos identificados a través de DRX en muestras del sistema $CaO-Al_2O_3-CaF_2$
(Compounds identified through XRD in samples laying in the $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ system)

MUESTRA (SAMPLE)	COMPOSICIÓN (COMPOSITION)	T (°C)	t (h)	IDENTIFICACIÓN POR XRD (IDENTIFICATION BY XRD)
CAF1	C_3A , 1,54% CaF_2	1.000	2	C_3A , $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, CaO
CAF2	C_3A , 3% CaF_2	1.000	2	C_3A , $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, CaO
CAF3	C_3A , 3,5% CaF_2	1.000	2	C_3A , $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, CaO
			4	C_3A , $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, CaO
CAF4	C_3A , 4% CaF_2	1.000	2	$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, CaO
CAF5	C_3A , 6% CaF_2	1.000	2	$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, CaO
CAF6	48,5% C_3A , $C_{12}A_7$, 3% CaF_2	1.000	2	$C_{12}A_{766}$, C_3A
CAF7	47,5% C_3A , $C_{12}A_7$, 5% CaF_2	1.000	2	$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, CaO
CAF8	$3CA \cdot CaF_2$, 50% $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$	1.000	2	$3CA \cdot CaF_2$, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$

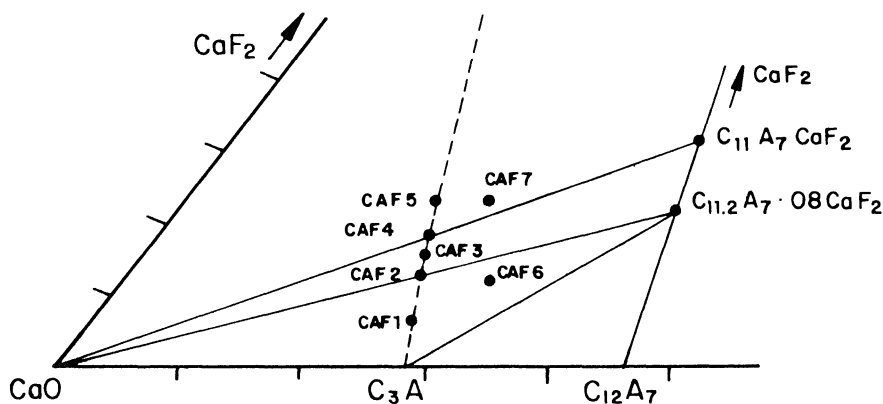


Fig. 2.- Composiciones situadas en el diagrama ternario $CaO-Al_2O_3-CaF_2$.

Fig. 2.- Compositions laying in the ternary diagram $CaO-Al_2O_3-CaF_2$.

Se estudiaron composiciones con una relación molar $1,71 < \text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3$. Después del tratamiento térmico, $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{ss}$ y C_3A han sido identificados con un 3% en peso de CaF_2 y $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ y CaO con un 5% en peso (muestras CAF6 y CAF7, respectivamente).

El CaF_2 se puede identificar a través de DRX cuando se encuentra en la muestra en proporciones de un 3 a 5% en peso, por lo que no es posible excluir la presencia de CaF_2 en las muestras CAF5 y CAF7, en las que el porcentaje en CaF_2 libre ha de ser muy inferior a dichas cantidades.

La compatibilidad $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2 - 3\text{CA} \cdot \text{CaF}_2$ ha sido estudiada a través de DRX (muestra CAF8) y análisis térmico. Después del calentamiento, a través de DRX, no se observa variación en los compuestos identificadas.

El ATG de la mezcla $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2 - 3\text{CA} \cdot \text{CaF}_2$, realizado a $4^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1.200°C , con sensibilidad de ATG de 10 mg y peso de muestra de 400 mg, indica que la pérdida de peso se produce a temperaturas superiores a 875°C . A 1.000°C la pérdida de peso es de 0,4% en peso, en relación al contenido en F que se encuentra en la mezcla.

En estas condiciones se puede decir que $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ y $3\text{CA} \cdot \text{CaF}_2$ son compatibles, si bien no es posible evitar la pérdida de fluor en la mezcla durante el calentamiento al aire.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

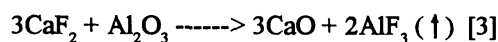
Síntesis y estabilidad térmica de las fases fluoradas

Las síntesis de compuestos del sistema $\text{CaO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ que mayor dificultad presentan son las de los aluminatos cálcicos fluorados $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ y $3\text{CA} \cdot \text{CaF}_2$.

A altas temperaturas el CaF_2 se descompone, según la reacción:



Además, el CaF_2 y Al_2O_3 pueden reaccionar, según:



Las reacciones [2] y [3] dan lugar a la aparición de CaO en las mezclas y al consiguiente desplazamiento en la composición teórica de las muestras y a la formación de compuestos adicionales con mayor contenido en CaO en su composición.

Compositions having $1,71 < \text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3$ molar ratios were studied. In sample CAF6 (having 3% wt. of CaF_2), $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{ss}$ and C_3A have been identified after thermal treatment while sample CAF7, (with 5% wt. of CaF_2) contained $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ and CaO .

Through XRD, CaF_2 is identified when it is in the sample in 3 to 5% wt., so, it is not possible to exclude CaF_2 presence in CAF5 and CAF7, in which free CaF_2 percentage has to be very inferior to such amounts.

$\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2 - 3\text{CA} \cdot \text{CaF}_2$ compatibility has been studied through XRD (CAF8 sample) and thermal analysis. After heating, through XRD, no variation is observed in the identified compounds.

TGA of $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2 - 3\text{CA} \cdot \text{CaF}_2$ mix was done at $4^\circ\text{C}/\text{min}$ to 1.200°C with TGA sensibility 10mg and 400 mg sample weight and it indicates weight loss is produced at temperatures higher than 875°C . At 1.000°C , weight loss is 0,4% wt. in relation to F content in the sample.

In these conditions, it can be said that $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ and $3\text{CA} \cdot \text{CaF}_2$ are compatible although fluor loss cannot be avoided in the mix during long heating in air.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

Synthesis and thermal stability of calcium fluoraluminates phases

The most difficult syntheses in the $\text{CaO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ system are calcium fluoraluminates $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ and $3\text{CA} \cdot \text{CaF}_2$.

At high temperature the CaF_2 decomposes itself according to the reaction:

Moreover the CaF_2 and Al_2O_3 can react in accordance with.

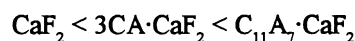
Reaction [2] and [3] facilitate the appearance of CaO in the mixes and the resulting displacement of the theoretical composition of the samples, and the formation of additional compounds with higher CaO content in their composition.

De acuerdo con los datos mostrados en la tabla 3, al calentar al aire la mezcla de CA y CaF₂, ya sea en polvo o en pastilla, se obtienen importantes cantidades de C₁₂A₇ss, debido a la evaporación de flúor. A través de ATG se determinó que la pérdida de peso a 1.100 °C en dicha mezcla es del 17% respecto de su contenido en F. Cuando la muestra se empastilla a presión y con vacío, se evita la presencia de vapor de agua y se obtiene 3CA·CaF₂ puro.

El 3CA·CaF₂, una vez sintetizado, es más estable térmicamente, siendo su pérdida, medida por ATG a 1.100 °C, 0,18 % del peso de F que contiene, es decir, 100 veces inferior a la mostrada por las mezclas de CA y CaF₂.

De estos datos se deduce que, de los mecanismos posibles de pérdida de F en la síntesis 3CA·CaF₂, la hidrólisis [2], parece ser el predominante.

A 1.100 °C, las presiones de vapor de las fases sigue este orden:



A 1.000 °C, la presión de vapor de todas las fases fluoradas del sistema es despreciable, de modo que se puede considerar condensado.

Sistema CaO-CaO·Al₂O₃-CaF₂

Se comprueban algunas de las compatibilidades en estado sólido del sistema CaO-Al₂O₃-CaF₂ a 1.000 °C mediante la adición de CaF₂ a C₃A, y a mezclas al 50% en peso de C₃A, C₁₂A₇, así como con mezclas de 3CA·CaF₂ y C₁₁A₇·CaF₂, según se muestra en la tabla 5.

Los triángulos de compatibilidad, en estado sólido, a 1.000 °C, en este sistema, son:

- CaO - C₁₁A₇·CaF₂ - C₃A
- CaO - C₁₁A₇·CaF₂ - CaF₂
- C₃A - C₁₂A₇ss
- C₁₂A₇ss - CA
- CA - C₁₁A₇·CaF₂ - 3CA·CaF₂
- C₁₁A₇·CaF₂ - 3CA·CaF₂ - CaF₂

Dónde, con C₁₂A₇ss se representa todo el rango de disolución sólida de CaF₂ en C₁₂A₇ y con C₁₁A₇·CaF₂, el máximo de solución sólida.

El máximo contenido de CaF₂ en disolución sólida que puede ser deducida a partir de las muestras preparadas es de 5,5% de CaF₂, que coincide con el máximo de solución sólida dada en la bibliografía y formulada como C₁₁A₇·CaF₂.

According to data shown in table 3, when heating in the open atmosphere the CA and CaF₂ mixture, either dust or tablet, important amounts of C₁₂A₇ss are obtained due to fluorine evaporation. Through TGA it was determined that weight loss at 1.100 °C in that sample is 17% as for its F content. When sample is vacuum compacted into tablet, humidity is avoided and pure 3CA·CaF₂ is obtained.

Once the 3CA·CaF₂ has been synthesized it is thermally more stable, being its weight loss at 1.100 °C (measured through TGA) of 0,18% of the F weight contained, that is to say 100 times lower than the weight loss showed by the mixture CA and CaF₂.

From these data it is inferred that, the CaF₂ hydrolysis [2] seems to prevail, as mechanism of F loss in 3CA·CaF₂ synthesis.

At 1.100 °C the vapour pressures of the phases follows this sequence:

At 1.000 °C the vapour pressure of all the fluorinated phases of the system is despicable, in such a way it can be considered as condensated.

CaO-CaO·Al₂O₃ - CaF₂ system

Some of the compatibilities in solid state of CaO - Al₂O₃ - CaF₂ system at 1000 °C are verified adding CaF₂ to C₃A and to a 50% wt. C₃A, C₁₂A₇ mix, likewise with 3CA·CaF₂ and C₁₁A₇·CaF₂ mixes as it is shown in table 5.

Compatibility triangles in solid state at 1000 °C in this system are the following:

Where, all solid solution range of CaF₂ in C₁₂A₇ is represented with C₁₂A₇ss and the maximum solid solution range is represented with C₁₁A₇·CaF₂.

The maximum CaF₂ content in solid solution that could be deduced from the prepared samples is 5,5% CaF₂, coinciding with the solid solution maximum given in the bibliography and formulating as C₁₁A₇·CaF₂.

Los triángulos de compatibilidad encontrados coinciden con los descritos por Chatterjee (5,6) y difieren de las compatibilidades dadas por Brisi y Rolando (7) en este sistema a 1.000 °C.

Estos autores encuentran que el C_3A no es compatible con el máximo de solución sólida sino que existen cuatro triángulos de compatibilidad:

- 1.- $C_3A - C_{12}A_7 - 11,2 CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0,8 CaF_2$
- 2.- $CaO - C_3A - 11,2 CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0,8 CaF_2$
- 3.- $CaO - 11,2 CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0,8 CaF_2 - C_{11}A_7 \cdot CaF_2$
- 4.- $CaO - CaF_2 - C_{11}A_7 \cdot CaF_2$

Las compatibilidades deducidas por estos autores, están basadas en la siguiente reacción:



El CaF_2 necesario para la descomposición completa de C_3A es de 4,13% en peso, que se corresponde con una fórmula teórica de solución sólida, de $11,2 CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0,8 CaF_2$ y, por tanto, por encima de 4,13% de CaF_2 , hasta el máximo de 5,5% en peso, es necesario suponer el triángulo de compatibilidad 3 (Figura 1b).

Estos triángulos de compatibilidad no se justifican con los compuestos identificados por DRX en las muestras preparadas. La intersección de la línea imaginaria $C_3A - CaF_2$ con las líneas de compatibilidad $CaO - 11,2CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0,8 CaF_2$ y $CaO - C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ propuestas por estos autores se produce con un 2,97% en peso y 3,96% en peso de CaF_2 , respectivamente.

La muestra CAF3 se encontraría en el triángulo de compatibilidad número 3 (de acuerdo con (7) y, por tanto, tras el tratamiento térmico debería carecer de C_3A . La muestra CAF3, sin embargo, contiene C_3A .

A su vez, la muestra CAF6 se encontraría en el triángulo de compatibilidad número 2 (de acuerdo con (7) y debería contener CaO , además de C_3A y de $11,2 CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0,8 CaF_2$. Las fases, identificadas a través de DRX son, sin embargo, $C_3A - C_{12}A_7$ ss.

Estos resultados confirman las compatibilidades mostradas en la figura 1a.

En cuanto a la mezcla de $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ y $3CA \cdot CaF_2$, estos compuestos se han encontrado compatibles cuando se parte de los compuestos previamente sintetizados, sin que sea posible evitar la pérdida de F en calentamientos al aire. La pérdida de peso, determinada por TG para esta mezcla, se produce a temperaturas por encima de 900 °C, aproximadamente.

Compatibility triangles found are the same described by Chatterjee (5,6) and different from the compatibilities given by Brisi and Rolando (7) in this system at 1000 °C.

These authors showed that C_3A is incompatible with the maximum solid solution, but that four compatibility triangles exist:

The compatibilities deduced by these authors are based in the following reaction:

The CaF_2 necessary for the complete decomposition of C_3A is 4,13% wt. corresponding with the theoretical formula of solid solution of $11,2 CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0,8 CaF_2$ and, thus, above 4,13% CaF_2 to the maximum 5,5% wt. it is necessary to suppose the compatibility triangle 3 (Figure 1b).

These compatibility triangles are not justified with the compounds identified by XRD in the samples prepared. The virtual line $C_3A - CaF_2$ intersection with compatibility lines $CaO - 11,2CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0,8 CaF_2$ and $CaO - C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ proposed by (7) is produced with 2,97% wt. and 3,96% wt. CaF_2 respectively.

CAF3 sample is in the compatibility triangle number 3 (according to (7), therefore after the thermal treatment it should not have any C_3A . However sample 3 contains C_3A .

In turn samples 6 is going to be found in the compatibility triangle number 2 (according to (7) and should contain CaO in addition to C_3A and $11,2 CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot 0,8 CaF_2$. However phases identified through XRD are $C_3A - C_{12}A_7$ ss.

These results confirm the compatibilities shown in figure 1a.

With respect to $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ and $3CA \cdot CaF_2$ mix, these compounds have been found compatible when it is done from previously synthesized compounds being F loss unavoidable when heating in air. For this mix, weight lost (determined by TG) is produced at temperatures above 900 °C, approximately.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la CICYT la subvención dada para la consecución de este trabajo a través de los proyectos PB94-0048 y MAT96-0598.

AKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank to CICYT the financial support given to this work through the PB94-0048 and MAT96-0598 projects.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) G.K. MOIR and F.P. GLASSER: 9th Intern. Congr. Chem. Cement (New Delhi), v. I, (1992) p 125.
- (2) M.T. BLANCO; T. VÁZQUEZ and A. PALOMO: Cement and Concrete Research, v.16, N°1, (1996), 97-104.
- (3) M.T. BLANCO; T. VÁZQUEZ; A. PALOMO; F. PUERTAS and S. GIMÉNEZ: Spanish patent, 90001906, (1990).
- (4) KLEMM, W.A.; SKALNY, J.: Cements Research Progress, pp. 259-291, 1976.
- (5) A.K. CHATTERJEE; G.I. ZAHMOIDIN, J.: Materials Science, 7 (1972), pp. 93-97.
- (6) G.S. SMIRNOV; A.K. CHATTERJEE and G.I. ZAHMOIDIN, J.: Materials Science (1973), pp 1278-1282.
- (7) C. BRISI and P. ROLANDO: Annali di chimica, 56, 3 (1966), pp. 224-230.
- (8) J.K. LEARY,: Nature, april 7 (1962).
- (9) W. GUTT, A.K. CHATTERJEE, and G.I. ZHMOIDIN, J.: Materials Science, 5 (1970), pp. 960-963.
- (10) V.V. TIMASHEV: 5th Symp. on Chem. of Cement, Vol. I, SesiónI-4, Tokyo (1968).
- (11) A.I. SNEIGIREV; A.A. FOTIEV and D.S. RUTMAN: Trans. from Shurnal Neorganicheskoi Khimii; 32 (1987), pp- 456-459.
- (12) S. JIMÉNEZ-MOLINA: Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Madrid (España) (1993).
- (13) J. JEEVARATNAM; F.P. GLASSER, and L.S. DENT GLASSER, J.: Am. Cer. Soc., Vol. 47, N° 2 (1964), pp. 105-106.
- (14) V.V. TIMASHEV; A.P. OSSOKINE; E.N. POTAPOVA and E. NOKOLSKI: 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments, v. IV (1980), pp.421-425, Paris.
- (15) F. MASSAZZA, and M. PUZZUOLI: Revue Mat. Cons., N° 642 (1969) pp. 81-86.
- (16) A.K. CHATTERJEE and G.I. ZAHMOIDIN: Trans from Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, v. 5 (1972), pp 886.
- (17) A.K. CHATTERJEE, J.: Materials Science, v.9 (1874) pp. 1073-1077.

* * *