

Estudio por difracción de rayos X de alitas y la influencia del templado en la estructura y en el sistema cristalino

Study by X-ray diffraction of the alites and the influence of the quenching in its structure and its crystalline system

F. TRIVIÑO VÁZQUEZ
Dr. en Ciencias Químicas
ICET/CSIC
ESPAÑA

Fecha de recepción: 31-V-1989

RESUMEN

Este trabajo trata sobre el estudio de la influencia del Fe, Al y Mg en los cambios que han sido producidos por templado en el sistema cristalino de las alitas y su posible relación con las resistencias mecánicas.

ABSTRACT

It is studied the influence of Fe, Al and Mg in the changes that have been produced by quench in the crystalline system of the alite and so it possible relation with the mechanical resistances.

INTRODUCCION

R. T. H. Aldoux (1), en su artículo titulado "Comportamiento hidráulico de las alitas", publicado en el año 1983, dice que la composición con fluor en la forma romboedra da más resistencias elevadas, mientras que la forma monoclinica de la alita da las más bajas. Aldoux no da difractogramas, ni muestra cómo identifica las alitas y otros posibles compuestos, así como tampoco hace referencia a los métodos utilizados para el análisis del fluor. En el estudio, tema de este artículo, las resistencias mecánicas más bajas son para la forma romboedra (2). El autor de este trabajo está de acuerdo en que para las composiciones Al_2O_3/Fe_2O_3 solamente se identifica alita triclinica.

J. K. Shukuzawa y Cols. (3) encuentran, con el microscopio, que la coloración azulada de la alita da más resistencias mecánicas que la alita de coloración más oscura, y sugieren, de acuerdo con E. Woerman (4), que ello pudiera deberse el estado de valencia del hierro, que

INTRODUCTION

R. T. H. Aldoux (1) in his article of the year 1983 "The hydraulic behaviour of alites" asserts that for compositions with fluorine is the rhombohedral form which gives high mechanical resistances whilst the monoclinic form of the alite gives the shortest. He doesn't give the diffractogram and he doesn't shows how to identificate the alites and other possible components and he gives nothing about the analysis methods espetially for the fluor. In our study it is seen that the shortest mechanical resistances are for the rhombohedral form (2). The author of this paper is in accordance that for the compositions Al_2O_3/Fe_2O_3 only is identificados the triclinical alite.

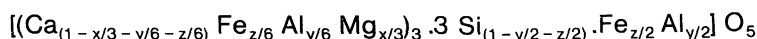
Shukuzawa and Al. (3) with the aid of a microscope find a bluish coloration of the alite which gives mechanical resistances more elevated that the alite with darker coloration and insinuate that according to E. Woerman (4) it can be due to the valence state of the Fe.

es ferroso para las alitas de elevada resistencia y férrico para las alitas de menor resistencia mecánica. [Se debe recordar el color amarillento del clínker templado en agua (2)].

T. Hahn y Cols. (5) exponen, que para pequeños contenidos de alrededor del 1 % de alúmina y Fe_2O_3 , y del 2 % de MgO, los dos primeros "entran" en la alita reemplazando al calcio y al silicio, mientras que el magnesio sólo reemplaza al calcio. Las cantidades sustituidas, o reemplazadas, son independientes del número de componentes y de sus cantidades cuantitativas. A partir de dichas fórmulas (5) en este estudio se da una fórmula general para la composición de las alitas con seis componentes. Dicha fórmula se utilizará posteriormente.

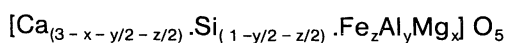
it is ferrous for the alites of elevated resistance and ferric in alites of short resistance. You must remember the yellow tint of the clinkers quenched in water (2).

T. Hahn and Al. (5) show that for small contents about the order of 1 % in Al_2O_3 and Fe_2O_3 and about the 2 % of MgO the two first take place in the composition of the alite replacing the calcium and the silica, whilst the magnesium only replaces the calcium. The replaced quantities are independents of the number of components and their quantitative quantities. We, that are induced by his formulas, give a most general formula for the composition with six components, as indication of the compositions that we use posteriorly.



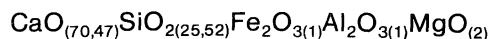
o

or



que para el contenido de óxidos indicados da como fórmula para la alita en %

that for the oxid contends indicated would give us the formula for the alite in %



PARTE EXPERIMENTAL

Ensayo con clínker industrial

Con objeto de abreviar, y como ejemplo, se dan los resultados de un sólo clínker, el cual recibió tres tratamientos termicos:

- El primero consistió en calentarlo 30 minutos a 1.100°C, dejándolo enfriar al aire hasta temperatura ambiente. La gráfica obtenida por difracción, del polvo del gránulo, se puede ver en la figura 1-a. En $2\theta = 51^\circ$ se observa la alita con un pico doble, perteneciente al sistema monoclinico.
- En el segundo, parte de la misma muestra se calentó a 1.575°C, la cual se dejó enfriar también a temperatura ambiente —la forma del pico de la alita— en $2\theta = 51-52^\circ$ sigue siendo doble, lo cual indica que la temperatura de templado no tiene influencia, tal como se puede apreciar en la figura 1-b.

EXPERIMENTAL

Essay with an industrial clinker

Only for the reason to be brief are given, as example, the process realized over a clinker. Such clinker was reduced to three thermic treatments.

The first sample was heated during thirty minutes until 1.100°C and then was cooled down until the ambient temperature; the graphic obtained by diffraction of the clinker's powder, can be observed in the figure n.º 1-a. At the 51° is observed the alite, with a double peak which belongs to the monoclinic system. Part of the same sample was heated to 1.500°C and again was cooled down until the ambient temperature, the peak's form of the alite at 51-52° continues beenig double, that wants to say that the temperature of the quenching has not influence, you see it in the figure 1-b.

- En tercer lugar, otra parte de la muestra del mismo clínker se calentó a 1.575°C y se templó bruscamente en agua. Debido a este tratamiento térmico, el aceleramiento de la bajada de temperatura hace cambiar la estructura de la alita a trigonal, como se manifiesta en el correspondiente difractograma (Fig. 1.c), en el cual, en $2\theta = 51-52^\circ$, aparece un sólo pico. Influye también este tratamiento en la desaparición de los ferritos en $2\theta = 34^\circ$ y en un aumento en el contenido del C_3A . La resistencia mecánica del cemento preparado con este clínker templado en agua sufre una fuerte disminución (2).

Estudio del C_3S

El gel de sílice y el carbonato cálcico —en relación molar 1/3—, una vez homogeneizada la mezcla en una turbula se calentó, durante 17 horas, primero a 1.350°C; después de enfriar y homogeneizar nuevamente, se calentó durante 48 horas a 1.500°C, resultando el análisis del contenido de la cal libre del 0,5 % con lo que se dio por finalizado el calentamiento. El difractograma (Fig. 2-a) mostraba en $2\theta = 37,5^\circ$ el pico de la cal, y el múltiple del C_3S (silicato tricálcico) en $2\theta = 51-52^\circ$. Parte de la muestra se templó en agua: en el correspondiente difractograma (Fig. 2-b) se puede ver que el templado en agua no tiene influencia en el sistema cristalino.

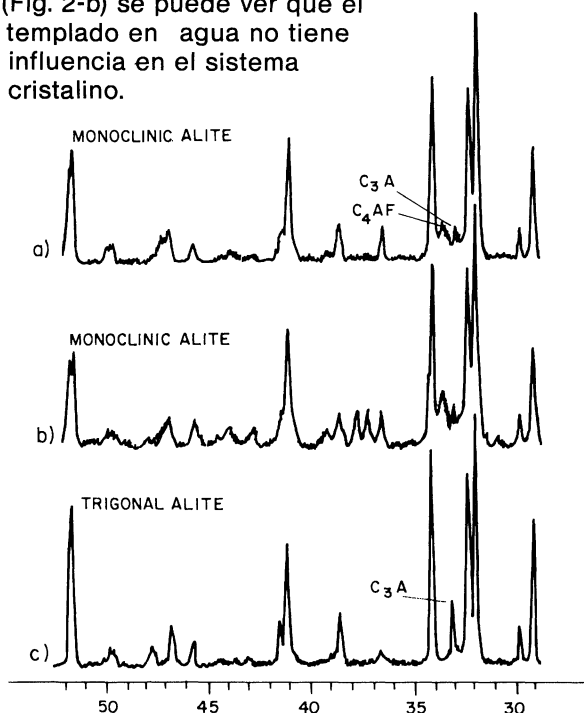


Figura 1.—Clínker Industrial.
a) Templado de 1.100° C al aire.
b) Templado de 1.500° C al aire.
c) Templado de 1.500° C al agua.

Figure 1.—Industrial clinker.
a) Quenched 1100° C air.
b) Quenched 1500° C air.
c) Quenched 1500° C water.

Finally other part of the sample, belonging to the same clinker, was heated to 1.500°C and was quenched rudely into water. Whith such thermictreatment, the acceleration of the dismition of the temperature, changes the structure of the alite to trigonal, which can be observed at the correspondent diffractome of the figure 1-c, at the temperatura, in 51-52°C appears only a peak; this treatment also has influency in the disappearance of the ferrite at 34° and an increase in the content of C_3A . The mechanic resitance of the cement that has been elaborated with this quenched clinker into water dismishes strongly (2).

Study of the C_3S

With silica gel and the calcium carbonate, at the proportion 1/3, after to be homogeneited the compound into a mechanic mixer, was heated first at 1.350°C during 17 hours, after to be cooling down and to be homogeneited again, was heated during 48 hours to 1.500°, finally after to be homogeneited, was heated to 1.500°C, the analysis of the calcium oxide was of 0,5 % for this reason the heating was ended. The diffractome, figure 2-a showed the peak of the calcium oxide at 37,5° and the multiple peak of C_3S (tricalcium silicate) at 51-52°. Part of the same sample was quenched into water, at the correspondent diffractome, figure 2-b can be seen that the quench into water has not influence in the cristaline system.

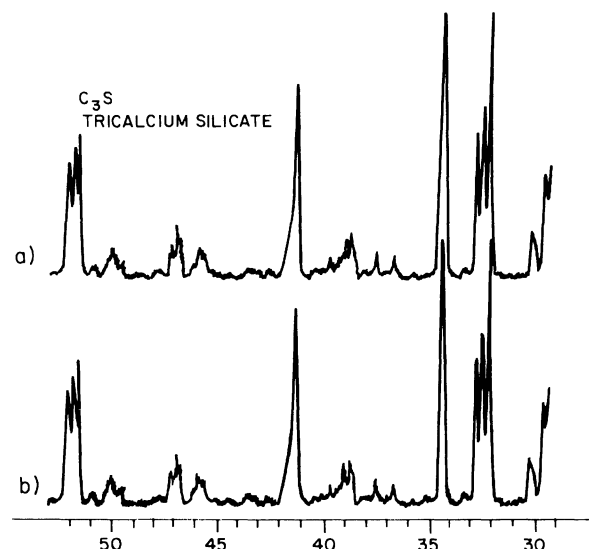


Figura 2.—Silicato tricálcico.
a) Templado de 1.500° C al aire.
b) Templado de 1.500° C al agua.

Figure 2.—Tricalcium silicate.
a) Quenched 1500° C air.
b) Quenched 1500° C water.

Estudio de alitas de diferente composición

Posteriormente, con objeto de ver la influencia de los elementos minoritarios, se preparó una alita (silicato tricálcico con impurezas) por mezcla de:

CaO	72,36 %
SiO ₂	25,83 %
Al ₂ O ₃	1,20 %
MgO	0,60 %

Una parte de la mezcla homogeneizada se calentó a 1.500°C, la cual se dejó enfriar al aire. El difractograma (Fig. 3-a) muestra en el pico situado en $2\theta = 51-52^\circ$ una alita monoclinica y, en $2\theta = 33^\circ$, el pico principal del C₃A (aluminato tricálcico). Otra muestra de la misma temperatura de 1.500°C se templó en agua. Su difractograma (Fig. 3-b) indica que no hubo variaciones sustanciales.

El pico en 43° de la periclase (MgO) indica que el magnesio no entró disuelto en la alita.

Se preparó otra composición en la que se sustituyó la magnesia por óxido férrico:

CaO	72,36 %
SiO ₂	25,83 %
Al ₂ O ₃	1,20 %
Fe ₂ O ₃	0,60 %

El difractograma de la muestra calentada a 1.500°C y templada en agua, en $2\theta = 51-52^\circ$ (Fig. 4), indicó que no se formó alita, y sí aluminato tricálcico (véase en $2\theta = 33,5^\circ$) y silicato bicálcico-beta, de acuerdo con el pico en $2\theta = 31^\circ$.

Se hizo otra mezcla, la cual no contiene alúmina y, por el contrario, sí contiene magnesia y óxido férrico:

CaO	73,27 %
SiO ₂	25,52 %
Fe ₂ O ₃	0,60 %
MgO	0,60 %

Comparando la muestra templada al aire (Fig. 5-a) con la templada al agua (Fig. 5-b) se observa que la alita monoclinica no varía y sí el contenido de C₂F (ferrito dicálcico), con lo cual la periclase no cambia por el templado y tiene menos intensidad que la que se puede ver en la figura 4. Las figuras 3-a y 3-b ponen en evidencia que parte de la magnesia está combinada con la alita.

Study of the alites of different composition

Successively, with the intention to see the influence of the minor elements, was prepared an alite (tricalcium silicate with impurities) by mixture of:

CaO	72.36 %
SiO ₂	25.83 %
Al ₂ O ₃	1.20 %
MgO	0.60 %

A part of the mix homogenized was heated to 1.500°C and was cooled down at the air, the diffractogram, figure n.º 3-a, shows a monoclinic alite at 51-52° and a principal peak of C₃A (tricalcium aluminate) at 33°; other part of the sample with the same temperature of 1.500°C was quenched into water. Its diffractogram figure n.º 3-b shows that was not important variations.

The peak at 43° of the periclase (MgO) shows that doesn't take place in the solid dissolution of the alite.

It was prepared other composition in which was changed the magnesium oxide by ferric oxide:

CaO	72.36 %
SiO ₂	25.83 %
Al ₂ O ₃	1.20 %
Fe ₂ O ₃	0.60 %

The sample was heated to 1.500°C and was quenched into water its diffractogram, figure n.º 4, at 51-52° shows that was not obtained alite but was obtained tricalcium aluminate (see at 33,5), and bicalcium silicate Beta according with the peak at 31°.

It was made other mix which did not contain aluminium oxide but contained magnesium and ferric oxide according:

CaO	73.27 %
SiO ₂	25.52 %
Fe ₂ O ₃	0.60 %
MgO	0.60 %

The compare the sample quenched in the air, fig. n.º 5-a with the sample quenched into the water figure 5-b it can be seen that there is not variation with the monoclinic alite but was changed the quantity of C₂F.

The periclase doesn't change by quenching. It less intensity that of the figure 4, figure 3-a and figure 3-b put in evidence which part of the magnesia is combined with the alite.

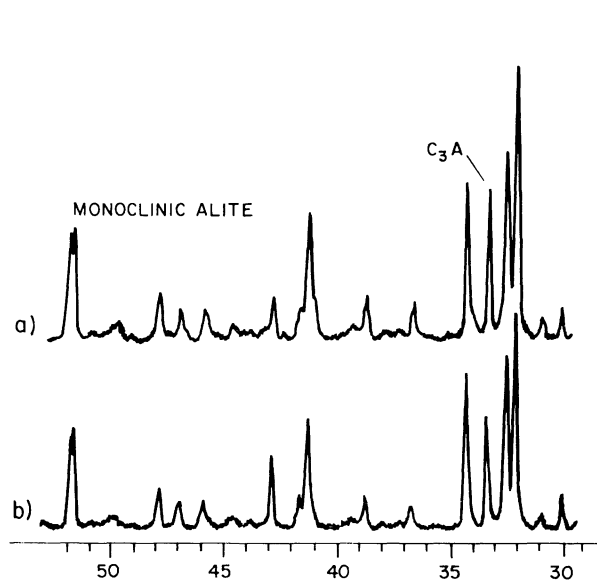


Figura 3.—Alita Al-Mg.
a) Templada de 1.500° C al aire.
b) Templada de 1.500° C al agua.

Figure 3.—Alite Al-Mg.
a) Quenched 1500° C air.
b) Quenched 1500° C water.

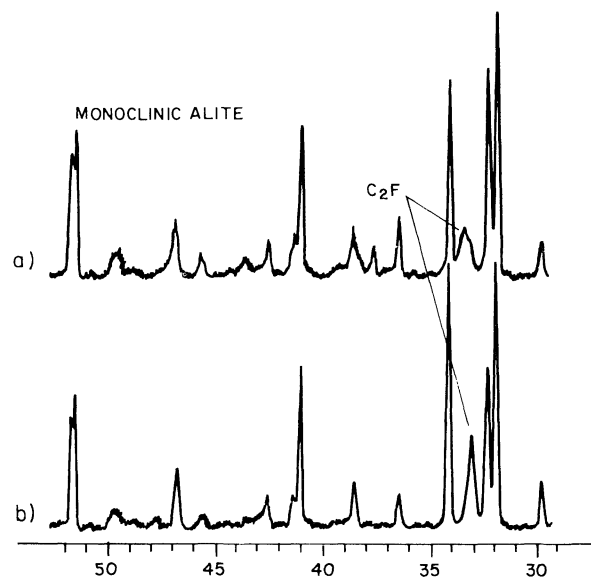


Figura 5.—Alita Fe-Mg.
a) Templada de 1.500° C al aire.
b) Templada de 1.500° C al agua.

Figure 5.—Alite Fe-Mg.
a) Quenched 1500° C air.
b) Quenched 1500° C water.

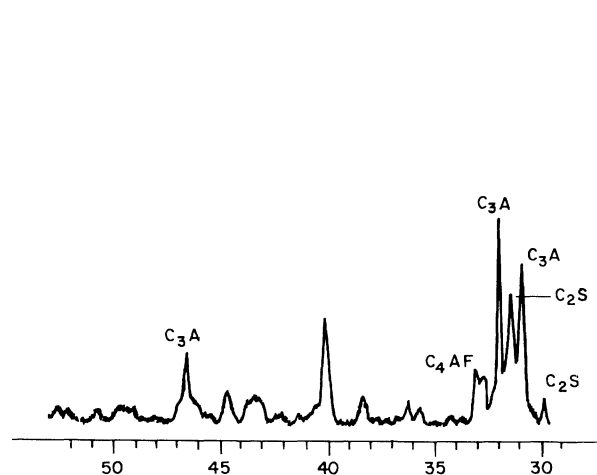


Figura 4.—Belita Al-Fe templada de 1.500° C al agua.

Figure 4.—Belite Al-Fe quenched 1500° C water.

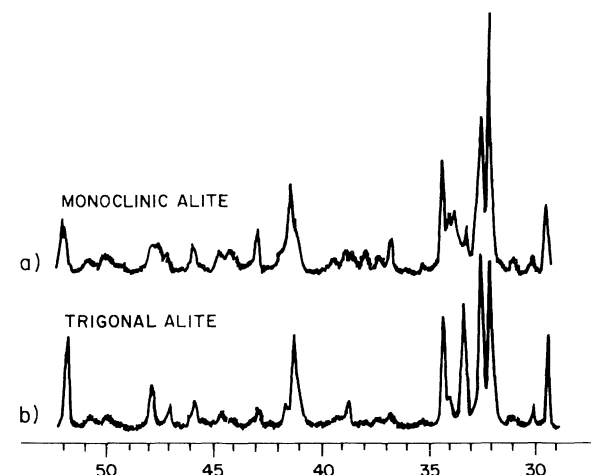


Figura 6.—Alita Fe-Mg.
a) Templada de 1.500° C al aire.
b) Templada de 1.500° C al agua.

Figure 6.—Alite Fe-Mg.
a) Quenched 1500° C air.
b) Quenched 1500° C water.

Por último se preparó una alita con la siguiente composición:

CaO	71,92 %
SiO ₂	25,67 %
Al ₂ O ₃	1,20 %
Fe ₂ O ₃	0,60 %
MgO	0,60 %

Una parte se templó desde 1.500°C al aire

Finally was prepared an alite with the next composition:

CaO	71.92 %
SiO ₂	25.67 %
Al ₂ O ₃	1.20 %
Fe ₂ O ₃	0.60 %
MgO	0.60 %

A part of the sample was quenched from

(Fig. 6-a) y otra desde 1.500°C en agua (Fig. 6-b). En la templada al aire se detectaron: C_3A en $2\theta = 33^\circ$; C_4AF en $2\theta = 34^\circ$, y alita monoclinica en $2\theta = 51-52^\circ$. En la templada al agua desde 1.500°C se observa una fuerte disminución de los ferritos en $2\theta = 34^\circ$ y formación: del C_3A en $2\theta = 33,5^\circ$ y de la alita trigonal (sólo un pico en $2\theta = 51-52^\circ$). Esta última muestra da menores resistencias mecánicas a la compresión que la anterior.

CONCLUSIONES

- 1.º En presencia de magnesio el paso de C_4AF a C_3A implica la pérdida de cal y hierro, los cuales pasan en disolución sólida a la alita. Esta alita cristaliza en un sistema más sencillo (trigonal-romboedra) y es menos reactiva; reacciona más lentamente con el agua y, por tanto, produce menores resistencias mecánicas.
- 2.º En el diagrama $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ (6) aparece fase líquida a 1.216° . Se sabe que dicha temperatura será menor en el diagrama más complejo: $CaO-SiO_2-Fe_2O_3-Al_2O_3-MgO$ por tener más componentes que afectan al eutéctico. Dicha temperatura influye en la estabilidad de la alita trigonal, haciéndola estable a menor temperatura de la anteriormente citada.
- 3.º El análisis de los cristales de la alita trigonal por microsonda (2) indica que la alita, templada en agua, tiene mayores contenidos en hierro, aluminio, magnesio, potasio, titanio y azufre que la templada al aire, para el caso del clínker.
- 4.º En general la actividad hidráulica disminuye, en el caso del silicato bicálcico (7), con la adición de uno o más elementos químicos, cualquiera que éstos sean; lo anterior es posible que también suceda con las alitas, podría ser la explicación de la menor hidráulica de alitas con muchos componentes y con cantidades mayores para las menos hidráulicas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. T. H. ALDOUS: Cement and Concrete Research. Vol. 13, pp. 89-96, 1983.
- (2) F. PUERTAS and F. TRIVIÑO: 8th International congress on the Chemistry of Cement, Vol. II pp. 228-233. 1986.
- (3) J. K. SHUKUZAWA, H. C. RODRÍGUEZ FILHO, V. A. ZAMPIERI: Congress on the Chemistry of Cement. pp. 334-336. 1986.
- (4) E. WOERMANN: 4th International Congress on the Chemistry of Cement. V. 1, pp. 119-129. 1960.
- (5) T. HAHN, W. EYSEL and E. WOERMANN: 6th International Congress on the Chemistry of Cement. pp. 61-66. 1978.
- (6) System $CaO-Fe_2O_3-SiO_2$. E. F. Osborn and Arnulf Muan. Revised and Redraw, Phase Equilibrium Diagram of Oxide System Plate 10, published by Amer. Ceram. Soc. and the Edwar Orton. Jr. Ceramic. Foundation, Fig. n.º 102 (1960).
- (7) A. TRIVIÑO: Ph Dr. Influencia de los elementos de transición y algunos elementos representativos en los polimorfos del silicato bicálcico. Fac. Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid. 1985.

1.500°C at the air, figure 6-a and other from 1.500°C into water, figure 6-b. With the sample quenched at the air was detected C_3A at 33° , C_4AF at 34° and monoclinic alite at $51-52^\circ$. The sample that was quenched into water was observed a strong diminution of the ferrites at 34° and the formation of C_3A at $33,5^\circ$ and trigonal alite (only one peak at $51-52^\circ$), this sample was less mechanical resistance to the compression that the former.

CONCLUSIONS

- The conversion of C_4AF to C_3A shows the loss of iron and calcium when there is magnesium, which are in solid dissolution with the alite; the alite crystallizes at the simplest system (trigonal orthorhombic) and is less reactive; it reacts more slowly with water and gives less mechanical resistances.
- In the diagram $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ (6) appears liquid phase at $1.216^\circ C$. It is known that such temperature will be minor, for instead, in the most complicated diagram $CaO-SiO_2-Fe_2O_3-Al_2O_3-MgO$, such temperature has influence in the stability of the trigonal alite rhombohedral making it stable at minor temperature.
- The analysis of the alite crystals by microsoundings shows that the clinker alite quenched into water has greater content of iron, aluminium, magnesium, potassium, titanium and sulfur, that the quenched in the air.
- Normally the hydraulicity goes down with the addition of any chemical element in the case of bicalcic silicate (7). It is also possible that it takes place for the alite and it could be the explanation of the less hydraulicity of the alites with many compounds.

El autor agradece a Bernardo Torroja su colaboración en la traducción al inglés.