

Efecto del MgO sobre composiciones del sistema CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃. Solubilidad

Effect of MgO on compositions of the system CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃. Solubility

ANGEL PALOMO, M.^a TERESA BLANCO y TOMAS VAZQUEZ
IETcc/CSIC

RESUMEN

Cinco composiciones diferentes pertenecientes al sistema de equilibrio CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃, fueron dopadas con una cantidad fija de MgO (6,5 %).

Las cinco composiciones, que están situadas sobre diferentes campos primarios de cristalización y/o sobre diferentes triángulos de compatibilidad, fueron sometidas a varios tratamientos térmicos. Cada composición (previamente fundida) origina en su solidificación los aluminatos y ferritos habituales en la fase intersticial del clinker portland, aunque ordenados en microestructuras diferentes.

Se ha comprobado el efecto del MgO sobre las microestructuras generadas, así como su solubilidad en las fases alumináticas y ferríticas.

SUMMARY

Five different compositions belonging to the equilibrium system CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ were doped with a fixed quantity of MgO (6,5 % wt).

The compositions, which lie in different primary fields of crystallization and in different triangles of compatibility, were submitted to several thermal treatments. Each composition, which had previously been melted, originates in its solidification the aluminates and ferrites which are usual in the interstitial phase of clinker portland, although they are in different microstructural arrangements.

The effect of MgO on the generated microstructures has been shown. Also, the solubility of MgO on the aluminic and ferritic phases has been measured.

INTRODUCCION

El efecto expansivo que la periclásica puede causar en el hormigón es conocido desde hace más de 100 años y, tal vez, ello ha sido la causa de no conceder toda la importancia que pueden merecer otras propiedades del MgO, cuales son su capacidad de mejorar la aptitud a la cocción o de acelerar la velocidad de combinación de la cal.

La presencia de MgO en el crudo de cemento no sólo altera las fases del clínker cualitativamente; también lo hace cuantitativamente. Según Knofel y Spohn (1), las proporciones de alita y aluminoferritos aumentan al aumentar el contenido de MgO en el clínker, al tiempo que las proporciones de belita y aluminatos disminuyen.

La proporción de MgO presente en forma combinada en el clínker de cemento depende de varios factores. Por ejemplo, la temperatura es uno de ellos, debido a que la solubilidad

INTRODUCTION

The expansive effect that magnesium oxide may cause in concrete is known more than 100 years ago. Perhaps it has been the reason for which other properties of MgO as its capacity to improve the burnability of the raw mixes or even to accelerate the rate of lime combination haven't been taken in consideration.

The presence of MgO in the raw mixes produces qualitative and quantitative changes in the clinker phases. Knofel and Spohn (1) say that the alite and ferrite phases content, increases when the content of MgO in clinker increases; however the quantity of belite and aluminates falls.

The solubility of MgO in clinker phases depends on several factors: coexistence among the different phases, temperature, etc. So, Woermann et al (2) say that the alite can

del MgO en la fase líquida del clínker y en el C₃S depende mucho de esta variable; tanto es así que no se puede dar un límite exacto de incorporación de Mg en la red cristalina de la alita [según Woermann y col. (2) el límite está en el 2,0 % de MgO a 1.550 °C y en el 1,6 % a 1.450 °]. Influye en ello, además, el hecho de que la incorporación de Mg en la estructura de la alita también depende de la coexistencia de ésta con otras fases.

La belita, según Yamaguchi y Tagaki (3), Midgley (4) y Muller-Hesse y Schwiete (5), incorpora a su red cristalina cantidades mucho más pequeñas de MgO (máximo un 0,5 %).

No se ponen tan de acuerdo los distintos autores cuando hacen referencia a la incorporación de MgO en ferritos y aluminatos. Según Muller-Hesse y Schwiete (5), el C₄AF puede incorporar a su red entre un 2 y 3 % de MgO y según Midgley (4) hasta un 4,4 %. También hay discrepancias en lo que respecta a la incorporación del Mg al C₃A; mientras que unos autores (5) hablan del 2,5 %, otros (6) hablan de 0,4 %.

El sistema Al₂O₃ - CaO - Fe₂O₃ - MgO fue estudiado por Rait en 1949 (7) y se muestra en la figura 1. No se ha encontrado literatura posterior que haga referencia a este sistema, tal vez porque la única parte del sistema que merece mayor atención es la unión MgO - C₄AF, estudiada también por Rait (8). Esta unión es un verdadero sistema binario en el que no hay formación de compuestos complejos, tan sólo soluciones sólidas de MgO en la fase ferrítica (9).

incorporate up to 2 % of MgO at 1.550 °C and 1,6 % at 1.450 °C. Yamaguchi and Tagaki (3), Midgley (4) and Muller-Hesse and Schwiete (5) consider that the belite phase incorporates to its lattice lesser quantity of MgO than alite (no more than 0,5 %).

The different researches do not agree about the quantity of MgO that can be incorporated to the ferrites and aluminates lattices. Muller-Hesse ad Schwiete (5) say that C₄AF may admit between 2 and 3 % and Midgley (4) up to 4,4 %. With regard to the C₃A, the opinion of the different authors differ; so, while Muller-Hesse and Schwiete (5) say that C₃A can incorporate up to 2,5 % of MgO in its lattice, Miyazawa and Tomita think that the maximun is 0,4 %.

The system Al₂O₃ - CaO - Fe₂O₃ - MgO was studied by Rait (7) in 1949 and it is shown in figure 1. Ulterior literature studying this system has not been found, perhaps because the only interesting part of the system, the union MgO - C₄AF, was also studied by Rait (8). This union is a true binary system in which none compound is formed; only solid solutions of MgO in the ferritic phase (9).

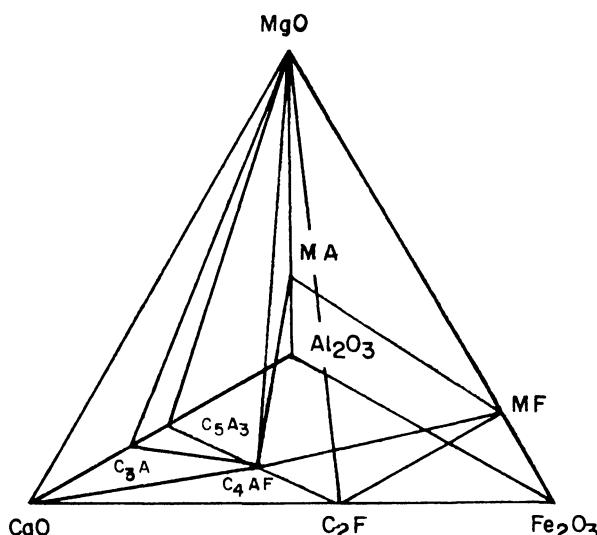


Fig. 1.—Distribución de fases en el sistema CaO - MgO - Al₂O₃ - Fe₂O₃.

Fig. 1.—Phase distribution on the system CaO-MgO-Al₂O₃-Fe₂O₃.

En el presente trabajo se ha puesto un especial énfasis en el estudio de la modificación que sufren los componentes de la fase líquida del clínker (aluminatos y ferritos), así como de las microestructuras que generan por la presencia de una cantidad determinada de MgO.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales usados en la realización de este trabajo han sido reactivos de laboratorio de alto grado de pureza (~ 99 %): CaCO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ y MgO. El proceso al que fueron sometidos estos compuestos se describe a continuación:

- 1) Se prepararon 5 mezclas correspondientes a cinco composiciones del sistema ternario C-A-F (ver tabla 1).

In the present paper a special emphasis has been taken to study the modifications undergone by the components of the clinker (aluminates and ferrites), as well as the microstructures generated by the presence of a determined quantity of MgO.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The materials used in the realization of this work have been laboratory reagents of a high degree of purity (99 %): CaCO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ and MgO. The procedure to whom these compounds were submitted is described in the following way:

- *Five mixtures in correspondance with five compositions of the ternary system C-A-F (see Table 1) were prepared.*

TABLA 1

	CaO (wt %)	Al ₂ O ₃ (wt %)	Fe ₂ O ₃ (wt %)
Compositon 1	42,1	23,7	34,2
Composition 2	53,1	28,2	18,7
Composition 3	49,5	35,0	15,5
Composition 4	41,8	34,9	23,3
Composition 5	44,9	45,3	9,8

- 2) Se llevó a cabo un estudio por Análisis Térmico Diferencial de cada una de esas composiciones.
- 3) Se hicieron pastillas de aproximadamente 0,4 g de peso de cada composición, usando para ello un molde cilíndrico de 7 mm de diámetro interno y una prensa hidráulica que se activaba hasta una presión de 4 toneladas libres.
- 4) Las pastillas, introducidas en pequeños crisoles de platino, se sometían a un tratamiento térmico programado (similar al del ATD) en un horno vertical de laboratorio que tiene acoplado un controlador programado de la temperatura. Este tratamiento térmico (idéntico para todas las composiciones, excepto en la temperatura final alcanzada) consistía en mantener la muestra a 1.100° C durante 25 minutos, calentarla inmediatamente hasta 1.500° C (a una velocidad de 40° C/min), mantenerla

- *A study by Differential Thermal Analysis of each composition was made.*
- *Pellets of about 0,4 g belonging to each composition were made using fot it a 7 mm internal diameter cylindric mould and an hydraulic press that was activated to a pressure of 4 free tons.*
- *The tablets, introduced in tiny platinum crucible were submitted to a thermic programed treatment (similar to that of DTA) in a vertical laboratory furnace with an attached programmer controller of temperature. This thermic treatment (identical for all the compositions except in the final temperature that was reached) consisted in the preservation of the sample up to 1.100° C during 25 minutes, heat it immediately up to 1.500° C (at a velocity of 40° C/min.), preserve it 10 minues at that*

10 minutos a esa temperatura y, por último, enfriarla a una velocidad de 8° C/min hasta alcanzar las temperaturas deseadas. Estas temperaturas eran diferentes para cada composición y dependían de los resultados obtenidos previamente por ATD. La tabla 2 muestra la lista de temperatura seleccionadas en cada caso.

temperature and finally cool it at a velocity of 8° C/min. until it reached the required temperatures. These temperatures were different for each composition and they depended on the results obtained before by DTA. Table 2 shows the list of temperatures selected in each case.

TABLA 2

COMPOSICIONES COMPOSITIONS	TEMPERATURAS DE TRATAMIENTO (°C) TEMPERATURES OF TREATMENT (°C)
1 and 1 + MgO	1.390-1.220 1.050
2 and 2 + MgO	1.355-1.285 1.210
3 and 3 + MgO	1.325-1.185
4 and 4 + MgO	1.370-1.290 1.242-1.145
5 and 5 + MgO	1.280-1.190 1.130

- 5) Una vez se alcanzaba la temperatura deseada, la muestra se mantenía durante 1 hora a dicha temperatura e inmediatamente después se sacaba del horno y se templaba en corriente de aire.
- 6) Las muestras templadas se analizaron por espectroscopía infrarroja y por difracción de Rayos X. Además fueron debidamente preparadas para su observación a través del microscopio óptico de luz reflejada, así como por microscopía electrónica de barrido. Algunas de las muestras se analizaron por EDX.
- 7) Todas las etapas hasta aquí descritas fueron repetidas una por una, con las mismas composiciones dadas en la tabla 1, pero todas ellas dopadas con el 6,5 % de MgO.

RESULTADOS

En las figuras 2 y 3 se muestran diagramas de ATD en los que se puede observar el comportamiento térmico de las 5 composiciones seleccionadas (figura 2) y su modificación cuando se le adiciona el 6,5 % de MgO (figura 3).

- Once the required temperatures was reached, the sample was kept during an hour at that same temperature and immediately after it was taken out of the furnace and quenched in an air current.
- The quenched samples were analysed by infrared spectroscopy and by X-ray diffraction. They also were prepared for its observation through reflected light optical microscopy as well as scanning electronic microscopy (SEM). Some samples were analysed by X-ray energy spectrometry (XES).

RESULTS

In figures 2 and 3 the DTA curves showing the thermal behaviour of the compositions can be seen (figure 2: compositions without MgO), (figure 3: compositions with MgO).

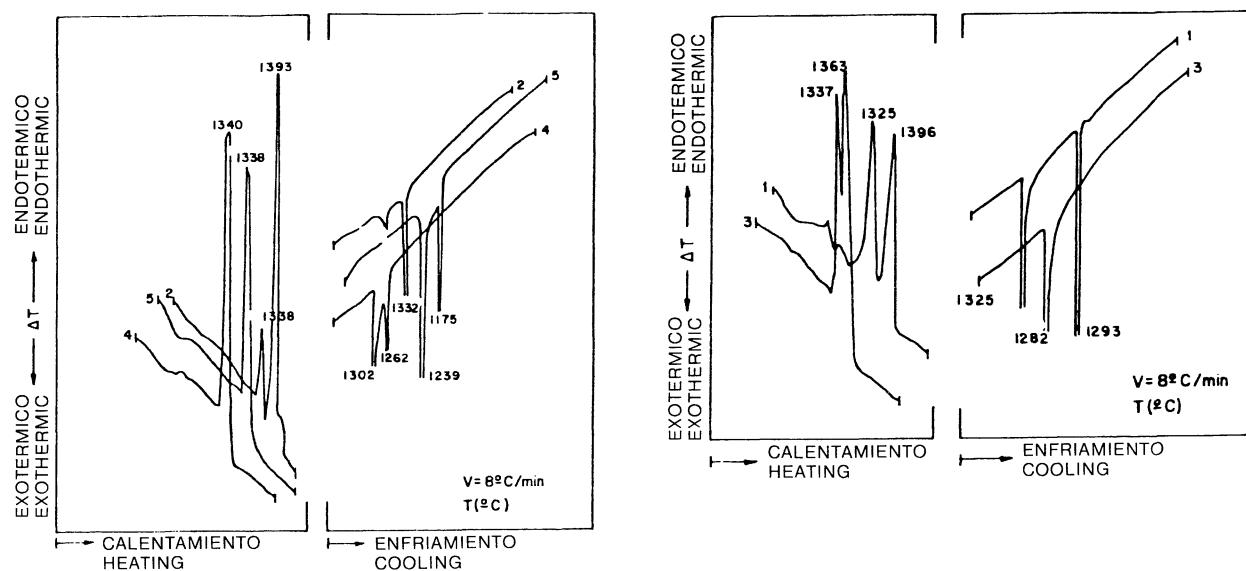


Fig. 2.—Curvas de ATD de las muestras 1, 2, 3, 4 y 5.
Fig. 2.—DTA curves of samples 1, 2, 3, 4 and 5.

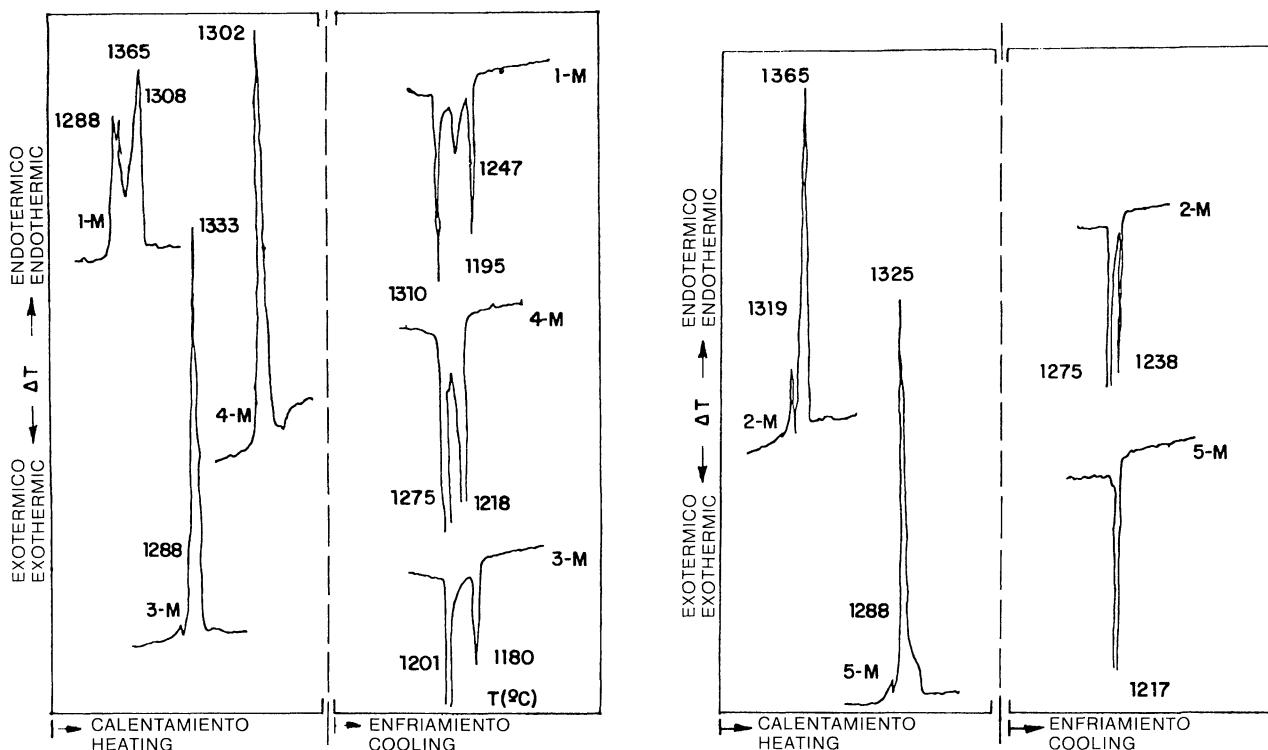


Fig. 3.—Curvas de ATD de las muestras 1-M, 2-M, 3-M, 4-M y 5-M.
Fig. 3.—DTA curves of samples 1-M, 2-M, 3-M, 4-M and 5M.

En la tabla 3 se da la composición mineralógica de las muestras que, tras ser calentadas a 1.500°C, se templaron a temperaturas anteriores y posteriores a las de aparición de picos exotérmicos en las gráficas de ATD. Los datos se han obtenido por DRX y espectroscopía IR. Las texturas que presentaban las muestras al ser templadas a diferentes temperaturas en el transcurso del enfriamiento se describen a continuación:

In table 3 the mineralogical composition of the samples is given. The data, obtained through IR spectroscopy and XRD, correspond to the samples heated up to 1.500° and subsequently quenched at the temperatures before and after the exothermic indications of the DTA curves. The textures presented by the samples when they were quenched at different temperatures during the cooling are described as follows:

Composiciones 1 y 1M

Las micrografías 1 y 2 corresponden a la composición 1 respectivamente templada a 1.390° C y 1.050° C. En la muestra de más alta temperatura se pueden observar cristales aciculares de fase ferrítica, rodeados de un material pobemente cristalizado y rico en Al. En la de más baja temperatura, una serie de cristales de CA descansan sobre un fondo blanquecino de naturaleza ferrítica. La diferencia de coloración entre ambos ferritos revela la formación durante el enfriamiento de dos fases con un contenido en Al y Fe diferente.

Compositions 1 and 1M

Micrographs 1 and 2 correspond to composition 1 respectively quenched at 1.390° C and 1.050° C. In the sample of high temperature, ferritic phase crystals in needle shapes surrounded by a poorly crystallized and rich in Al material are observed. In the sample of low temperature, a heap of tiny crystals of CA laying upon a whitish base of ferrite nature is observed. The different colours of both ferritic phases show that during the cooling two ferrite phases containing different quantities of Al and Fe have been formed.

TABLA 3

COMPOSITION	TEMPERATURES OF TREATMENT (°C)	CA	C ₁₂ A ₇	C ₃ A	PERICLASE	FERRITIC PHASE	CaO
1	1.390 1.220 1.050	XX XX XX				XXX XXX XXX	
2	1.355 1.285 1.210			X XX XXX		XX XXX XXX	X X X
3	1.325 1.185			X X	X XX	XX XX	
4	1.370 1.290 1.242 1.145		X XX XXX XXX			X XXX XXX XXX	
5	1.280 1.190 1.130		XX XX XXX	XX XX XX		XXX XXX XXX	
1 + MgO	1.390 1.220 1.050			X X		X X X	XXX XXX XXX
2 + MgO	1.355 1.285 1.210				XX XX	X X	XXX XXX XXX
3 + MgO	1.325 1.185			XX	XX	X	XXX
4 + MgO	1.370 1.290 1.242 1.145			XX XX		X X	XX XX
5 + MgO	1.280 1.190 1.130			XXX XXX XXX	XX XX XX	X X X	X XX XX

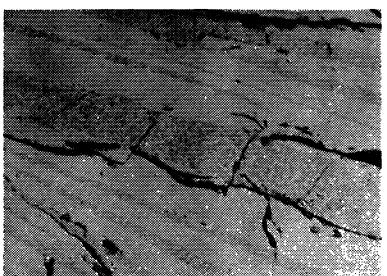
XXX STRONG (FUERTE); XX MODERATE (MODERADO); X WEAK (DEBIL).

Micrografías

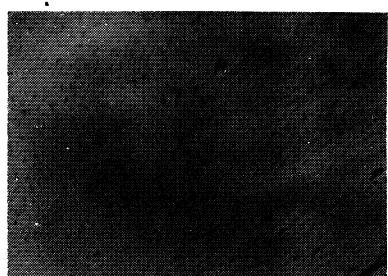
Micrograph



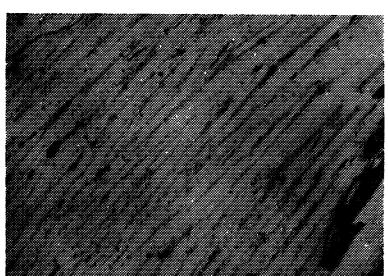
1



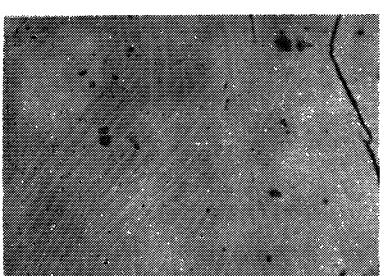
2



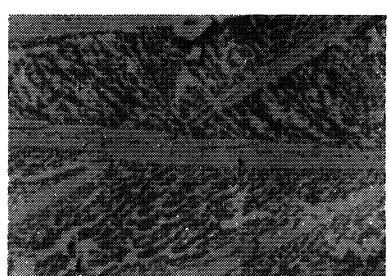
3



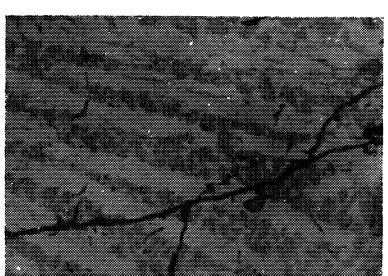
4



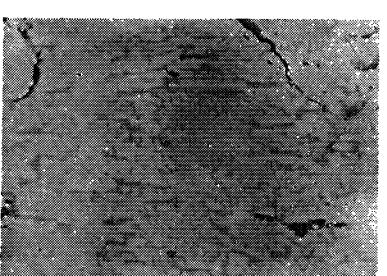
5



6



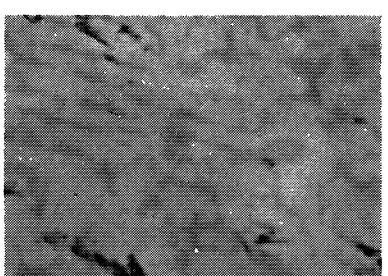
7



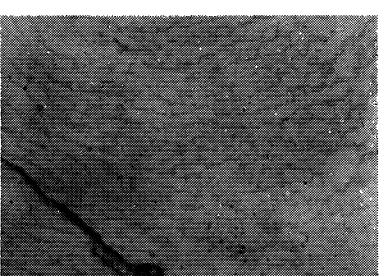
8



9



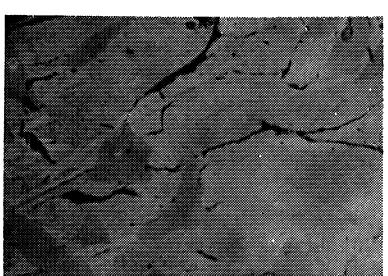
10



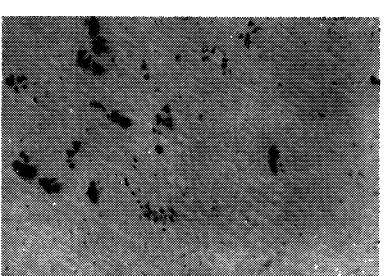
11



12



13



14

Las texturas que presenta la muestra 1M (micrografías 3 y 4) son similares a las de la composición 1, si bien en ésta el contenido en ferrito primario es superior y las etapas de cristalización se producen a temperaturas inferiores. De nuevo aparece la textura rayada, debida a la cristalización primaria de ferritos y a la más baja temperatura, la desvitrificación de ferritos y aluminatos. En este caso el aluminato presente es $C_{12}A_7$.

Composiciones 4 y 4M

Las texturas que presenta la composición 4 (micrografías 5 y 6) templada en el transcurso del enfriamiento, son similares a las de la muestra 1, diferenciándose en el contenido en fase ferrítica primaria, menor en las muestras 4, y en contenido de CA, mayor en la mencionada muestra.

La composición 4M es vítreo a 1.370°C y 1.290°C y a las temperaturas de templado más bajas (micrografia 7) presenta mayor cantidad de agujas primarias de ferrito que la correspondiente de composición 4, siendo el aluminato que cristaliza $C_{12}A_7$.

Composiciones 2 y 2M

La composición 2 presenta a la máxima temperatura de tratamiento una solidificación vítreo que bajo el microscopio se ve como una masa grisácea uniforme; sin embargo, tanto por espectroscopía IR como por DRX se observan trazas de C_3A y un poquito de fase ferrítica tipo C_6A_2F . Cuando la temperatura de tratamiento disminuye se encuentra una textura como la observada en la micrografía 8, con gran número de cristales oscuros de C_3A distribuidos homogéneamente sobre un fondo de color claro de naturaleza ferrítica.

La muestra 2M templada a 1.355°C parece vítreo al ser examinada al microscopio, aunque las demás técnicas revelan la presencia de fase ferrítica. En las demás muestras templadas a 1.285 y 1.210°C (micrografías 9 y 10) se observan cristales primarios de ferritos y una cristalización eutéctica de ferritos y aluminatos. En general el tamaño de los cristales de ambas fases es superior en las muestras dopadas con MgO.

Composiciones 3 y 3M

Ambas composiciones parecen vítreas cuando se observan al microscopio las muestras

The textures presented by the sample 1M (micrographs 3 and 4) are similar to those of composition 1 although in 1M the primary ferrite content is greater than in 1, besides in 1M the crystallization steps are produced at lower temperatures. Again, in the sample of high temperature, the striped texture generated by the primary crystallization of the ferritic phase is observed. In the sample of low temperature the devitrification of ferrites and aluminates is produced. In this case the present aluminate is $C_{12}A_7$.

Compositions 4 and 4M

The textures presented by composition 4 (micrographs 5 and 6) quenched on cooling, are similar to those of sample 1. The differences are the contents of primary ferritic phase (lower in sample 4) and CA (greater in sample 4). Composition 4M quenched at 1.370°C and 1.290°C is amorphous. This composition quenched at lower temperatures (see micrograph 7) presents a greater quantity of primary ferrite needles than the corresponding composition 4, being the $C_{12}A_7$ the aluminate crystallized.

Compositions 2 and 2M

Composition 2 presents at the highest temperature of treatment a vitreous solidification that on the microscope is seen as an uniform and grayish mass; however, not only the IR spectroscopy but also the XRD discovers the presence of C_3A traces and a little of ferrite phase (type C_6A_2F). When the treatment temperature diminishes, a texture like the one of micrograph 8 is found. In this microstructure, a great number of dark crystals of C_3A that are homogeneously distributed upon a surface of clear colour and of ferritic nature.

Sample 2M quenched at 1.355°C appear when examined through the microscope to be in a vitreous state, however the other techniques reveal the presence of ferritic crystals. In the samples quenched at 1.285°C and 1.210°C (micrographs 9 and 10), primary ferritic crystals and an eutectic crystallization o ferrite and aluminate phases is observed. Generally, the size of the crystals of both phases is great in those samples doped with MgO.

Compositins 3 and 3M

Both compositions when quenched at 1.325°C appear to be vitreous if they are observed

templadas a 1.325°C; ello es confirmado a través de DRX en la composición 3M, pero en la composición 3 se detecta ferrito, C_3A y $C_{12}A_7$. La composición 3, templada a 1.185°C (micrografía 11), presenta pequeñas agujas de ferritos entrecortados por cristales oscuros de aluminato. La textura que presenta la muestra 3M, templada a la temperatura de 1.185°C (micrografía 12), es similar a la que ofrecía la 3; sin embargo, la presencia de este óxido hace que se produzca un crecimiento en los cristales, observándose con mayor nitidez el C_3A primario.

Composiciones 5 y 5M

En ambas composiciones se observa la presencia de (micrografías 13 y 14) cristales dendríticos de $C_{12}A_7$ primario, de mayor tamaño y más abundantes en las muestras que contienen MgO, así como de una cristalización eutéctica de CA, $C_{12}A_7$ y ferrito en la muestra 5 y C_3A , $C_{12}A_7$ y ferrito en la 5M.

En la tabla 4 se muestra el análisis obtenido por EDX de los componentes mineralógicos de las muestras dopadas con MgO.

through the microscope; that is confirmed by the XRD technique in composition 3M but in composition 3, ferritic phase C_3A and $C_{12}A_7$ crystals are detected. Composition 3 quenched at 1.185°C (micrograph 11) presents small ferritic needles that are partially cut by aluminates (dark crystals). The textures presented by sample 3M quenched at 1.185°C (micrograph 12) is similar to that of composition 3; however the presence of MgO make crystals have a greater size. It is also observed with a great clearness the primary C_3A crystals.

Compositions 5 and 5M

In both compositions, the presence of dendritic crystals of primary $C_{12}A_7$ is observed (micrographs 13 and 14). These crystals are larger and more abundant in samples containing MgO. It is also observed an eutectic crystallization where CA, $C_{12}A_7$ and ferrites in composition 5, and C_3A , $C_{12}A_7$ and ferrites in composition 5M, solidify simultaneously.

In table 4, the analyses got through XES of the mineralogical components of the samples doped with MgO is shown.

T A B L A 4

MUESTRA SAMPLE	CONSTITUYENTES CONSTITUENTS	COMPOSICIONES MEDIAS (% EN PESO) AVERAGE COMPOSITIONS (wt %)			
		Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO
1 – M (1.220°C)	C_2F_{ss}	17,1	43,2	39,1	0,6
	$C_{12}A_7$	47,6	45,4	6,3	0,7
	Espinela	40,4	1,8	31,9	25,9
(*) 2 – M (1.210°C)	C_3A	33,0	61,5	4,3	1,2
	C_2F_{ss}	26,9	45,3	26,1	1,7
(*) 3 – M (1.185°C)	C_3A	33,5	60,0	5,0	1,5
	$C_{12}A_7$	46,2	48,0	3,8	2,0
	C_2F_{ss}	28,8	46,4	23,2	1,6
4 – M (1.145°C)	C_2F_{ss}	21,9	44,4	33,5	0,2
	$C_{12}A_7$	52,6	42,6	4,4	0,4
	Espinela	43,6	7,5	26,4	22,5
5 – M (1.130°C)	$C_{12}A_7$	48,2	46,8	3,3	1,7
	C_2F_{ss}	26,3	45,4	27,2	1,1
	Espinela	61,2	5,0	10,4	23,4

(*) En las composiciones 2M y 3M se encuentran aluminatos, ya sean C_3A ó $C_{12}A_7$, con un elevado contenido en MgO (entre 8 y 11%).

(*) In compositions 2M and 3M, aluminates ($C_{12}A_7$ and/or C_3A) with a high content of MgO (between 8 and 11 % wt) were found.

En las composiciones 2M y 3M se encontraron aluminatos, ya sean C_3A ó $C_{12}A_7$, con un elevado contenido en MgO (entre 8 y 11%). Estos análisis no están recogidos en la tabla.

In composition 2M and 3M, aluminates ($C_{12}A_7$ and/or C_3A) with a high content of MgO (between 8 and 11 % wt) were found. These analyses are not included in table 4. In the examination through SEM and XES was

En el examen por SEM y EDX de estos cristales se pudo observar que presentaban una textura rugosa y un contenido en MgO poco uniforme a lo largo de la superficie del cristal.

DISCUSION

De los datos aportados por ATD, DRX y espectroscopía IR se deduce un efecto fundente del MgO sobre las diversas composiciones estudiadas situadas en el diagrama ternario C-A-F.

De acuerdo con los A T el descenso de las temperaturas de las diferentes fusiones experimentadas por las 5 composiciones seleccionadas, cuando se les añade un 6,5 % de MgO, se puede estimar entre 30 y 40° C.

Las texturas presentadas por las composiciones 1 a 5 templadas a diferentes temperaturas en el transcurso del enfriamiento nos indica que éste se produjo a través de caminos próximos al equilibrio, si bien en ocasiones no se ha conseguido congelar la muestra a suficiente velocidad (o a temperatura lo suficientemente precisa) como para separar perfectamente cada una de las etapas de cristalización. Así, las composiciones 1 y 4, al estar situadas en el campo de cristalización primario del C_2F_{ss} y en el área de compatibilidad C_2F_{ss} -CA, presentan una cristalización primaria de ferrito, más abundante en la composición 4 por encontrarse más alejada de la "boundary" CA- C_2F_{ss} .

Al descender la temperatura, la composición del fundido que rodea los cristales de ferrito se desplaza a través del campo de cristalización primario del C_2F hasta alcanzar la "boundary" CA- C_2F_{ss} en que precipita CA y C_2F_{ss} conjuntamente.

La presencia de fases ferríticas de diferente composición, vista a través del microscopio y confirmada por la espectroscopía IR, fundamentalmente basada en la observación de bandas de absorción continua en la zona de 650-730 cm^{-1} (características de vibraciones FeO_4^{5-}), indican una cierta separación del equilibrio del proceso de enfriamiento.

La composición 2 está situada en el campo de cristalización primario del CaO y en el triángulo de compatibilidad del $C-C_3\text{A}-C_2\text{F}_{ss}$. Dada su proximidad a la "boundary" $C_3\text{A}-\text{CaO}$ y al peritéctico $C_3\text{A}-\text{C}-C_2\text{F}_{ss}$, las sucesivas etapas de cristalización no se han podido diferenciar, confundiéndose todas las fases en

observed that these crystals had a rugose texture and a not uniform contet of MgO throught the crystal surface.

DISCUSSION

The data adduced by DTA, XRD and IR spectroscopy are a proof about the fluxing effect that MgO exerces on the studied compositions laying in the ternary sistem C-A-F.

In order to the data adduced by DTA, the fall in the temperatures of the different meltings undergone by the 5 chosen compositions, due to the adition of 6,5 % of MgO, may be estimated between 30 and 40° C.

The Textures presented by the whole of compositions quenched on cooling at different temperatures, indicated that the solidifications kept on paths close to the equilibrium one, although sometimes the samples were not adequately frozen and then it was not possible to separate the different steps taking place during the crystallization. So, since compositions 1 and 4 lie on the primary crystallization field of C_2F_{ss} -CA, present a primary crystallization of ferrite phase (more abundant in composition 4 because this one is farer from the boundary CA- C_2F_{ss} than composition 1).

When temperature decreases, the composition of the melted phase surrounding the ferrite crystals changes. That composition moves along the primary crystallization field of C_2F_{ss} until it reaches the boundary CA- C_2F_{ss} , in that moment CA and C_2F_{ss} crystals solidify simultaneously.

The presence of different ferrite phases, seen through the microscope and confirmed by the IR spectroscopy when bands of continuous absorption, characteristic of vibrations FeO_4^{5-} (frequency zone: 650-730 cm^{-1}), indicates a slight separation from equilibrium on cooling.

Composition 2 lies upon the primary crystallization field of CaO and on the compatibility triangle $C-C_3\text{A}-C_2\text{F}_{ss}$. Due to its proximity to the boundary $C_3\text{A}-\text{CaO}$ and to the peritectic point $C_3\text{A}-\text{C}-C_2\text{F}_{ss}$, to discern the successive crystallization steps has been impossible; nevertheless the only thing

la cristalización peritéctica. De cualquier modo en las muestras de más baja temperatura las fases presentes son las correspondientes a su área de compatibilidad.

La composición 3 se encuentra situada en el campo de cristalización primario del C_3A y en el área de compatibilidad del C_3A , $C_{12}A_7$ y C_2F_{ss} . Su proximidad a la "boundary" C_2F_{ss} - C_3A ha impedido poder observar por templado la cristalización primaria del C_3A . Se observa, sin embargo, la cristalización conjunta del C_3A y C_2F_{ss} y la posterior cristalización eutéctica de las 3 fases.

Finalmente, la composición 5 está situada en el campo de cristalización primario del $C_{12}A_7$ y en el triángulo de compatibilidad $C_{12}A_7$ - C_2F_{ss} - CA . Las texturas que ofrecen las muestras templadas a distintas temperaturas durante el enfriamiento nos muestran una primera etapa de cristalización de $C_{12}A_7$ primario, seguida de una breve cristalización conjunta de $C_{12}A_7$ y C_2F_{ss} para finalmente producirse una cristalización eutéctica de las fases $C_{12}A_7$ - C_2F_{ss} - CA .

Al adicionar MgO se produce una disolución del óxido en los aluminatos y ferritos cárnicos, de manera que el ion Mg^{2+} sustituye en determinada proporción al ion Ca^{2+} . La solubilidad del MgO en el C_3A oscila entre el 1,2 y 1,5 en peso; la solubilidad en el $C_{12}A_7$ oscila entre 0,4 y 2 % en peso, y en la fase ferrítica entre 0,2 y 1,7 % en peso.

En lo que respecta a la solubilidad del MgO en las fases ferríticas analizadas, se encontró en todos los casos menores solubilidades en las fases primarias y en las fases pobres en Al.

Parece deducirse que la totalidad del MgO existente (6,5 % en peso) es muy superior a la cantidad que aluminatos y ferritos pueden absorber. Sin embargo, la cantidad de periclasa libre detectada a través de DRX es pequeña, aunque un poco mayor en las muestras más ricas en CaO .

La presencia de aluminatos con elevado contenido en MgO en las muestras más ricas en CaO (2M y 3M) y la formación de espinelas tipo $Mg(Al, Fe)O_4$ (en las muestras 1M y 4M) y tipo $MgO-Al_2O_3$ (en la muestra 5M) justifican el mencionado menor contenido en periclasa.

La presencia de las espinelas justifica la fuerte alteración sufrida en su composición mineralógica (en las muestras 1, 4 y 5) al serles adicionado MgO . Efectivamente, el MgO fija Al_2O_3 y Fe_2O_3 en la espinela, de modo que

observed was the peritectic crystallization. In any case, in these samples quenched at the lowest temperature the present phases are those corresponding to its compatibility area.

Composition 3 lies upon the primary crystallization field of C_3A and on the compatibility area $C_3A-C_{12}A_7-C_2F_{ss}$. Due to its proximity to the boundary C_2F_{ss} - C_3A , the primary crystallization of C_3A has not been possible to be observed. However, it has been possible to observe the simultaneous crystallization of C_3A and C_2F_{ss} and the posterior eutectic crystallization among the 3 phases.

Finally, composition 5 lies upon the primary crystallization field of $C_{12}A_7$ and on the compatibility triangle $C_{12}A_7-C_2F_{ss}$ - CA . The textures showed by the samples quenched on cooling at different temperatures indicate the crystallization of primary $C_{12}A_7$ in the first step, followed by a slight simultaneous crystallization of $C_{12}A_7$ and C_2F_{ss} . In the last step an eutectic crystallization of the phases $C_{12}A_7$, C_2F_{ss} and CA takes place.

The addition of MgO produces the dissolution of that oxide in aluminates and ferrites so that Mg^{2+} ions in a specific proportion. The solubility of MgO in C_3A varies between 1,2 % and 1,5 % wt; in $C_{12}A_7$ between 0,4 % and 2 % wt and in the ferritic phase between 0,2 and 1,7 % wt.

With regard to the solubility of MgO in the analyzed ferrites, the lowest solubilities were found in these ferrites proceeding from primary crystallization and in these ones with low content in Al.

It appears that the whole of the MgO added (6,5 % wt) is a quantity greater than that absorbed by aluminates and ferrites. However, the quantity of free periclase detected through XRD is small although it is a bit superior in these samples rich in Al. This low content in free periclase is justified by the presence of aluminates with high content in MgO in samples 2M and 3M (the compositions with the most content in CaO) and the formation of spinels like $Mg(Al, Fe)O_4$ in compositions 1M and 4M or like $MgO-Al_2O_3$ in composition 5M.

The enormous mineralogical alteration undergone by composition 1, 4 and 5 when doped with MgO is justified by the presence of spinels. Certainly, the MgO fixes Al_2O_3 and Fe_2O_3 in the spinel, so there will be an excess

deja libre un exceso de CaO que se combina con los aluminatos más pobres en CaO (CA y $C_{12}A_7$ P para dar otros de mayor riqueza ($C_{12}A_7$ y C_3A).

Dichos compuestos justifican de algún modo las alteraciones microestructurales que el MgO introduce en la textura de las muestras estudiadas, ya que al no ser totalmente soluble el MgO en las fases, los caminos de cristalización ya no se pueden representar en una proyección ternaria y las composiciones se sitúan en volúmenes de compatibilidad que nada tienen que ver con las áreas en que inicialmente estaban situadas.

CONCLUSIONES

- 1.^a Al añadir 6,5 % en peso de MgO a las composiciones del sistemas C-A-F estudiadas en este trabajo, el MgO entra en la red de los aluminatos y ferritos en sustitución del calcio. La solubilidad del MgO en el C_3A oscila entre el 1,2 y 1,5 % en peso; la solubilidad en el $C_{12}A_7$ oscila entre 0,4 y 2 % en peso, y en la fase ferrítica entre 0,2 y 1,7 % en peso. Así mismo en las composiciones situadas en el área de compatibilidad CA-C₂F_{ss} y CA-C₂F_{ss}- $C_{12}A_7$, el MgO fija en forma de espinela una proporción considerable de Fe y sobre todo de Al generándose aluminatos más ricos en CaO tipo ($C_{1-x}M_x$)₁₂A₇ y ($C_{1-x}M_x$)₃A respectivamente.
- 2.^a Las modificaciones observadas en las microestructuras por efecto de la adición de MgO son, en general, justificables por la acción fundente de dichos compuestos y/o por las variaciones que el óxido de magnesio introduce en el equilibrio de las fases.

of free CaO; this CaO joins with the alumintes with low content in CaO (CA and $C_{12}A_7$) to form aluminates such as $C_{12}A_7$ and C_3A . These compounds also justify the microstructural alterations undergone by the texture of the studied samples due to the presence of MgO since the not complete solubility of MgO in the phases makes not possible to describe the crystallization paths in a ternary projection; now, the compositions lie on compatibility volumes and not upon compatibility areas as before.

CONCLUSIONS

- 1.^a When 6,5 % wt of MgO is added to the studied compositions in the system C-A-F, the alumintes and ferrites lattices take in some of that MgO which replaces some calcium. The solubility of MgO in C_3A is in the range 1,2 %-1,5 % wt; in $C_{12}A_7$ 0,4 %-2 % wt and in ferrite 0,2 %-1,7 % wt. Likewise, in these compositions which lie upon the compatibility areas CA-C₂F_{ss} and CA-C₂F_{ss}- $C_{12}A_7$, MgO forms a spinel with Fe and mainly with Al. It makes that aluminates type ($C_{1-x}M_x$)₁₂A₇ and ($C_{1-x}M_x$)₃A may be generated.
- 2.^a The changes observed in the microstructures, due to the effect of the addition of MgO, are in general justified by the fluxing action of that compound and/or by the changes introduced in the phases equilibrium.

BIBLIOGRAFIA

- (1) KNOFEL, D. y SPOHN, E.: Zement Kalk Gips, 22, p. 471 (1969).
- (2) WOERMAN, E., HAHN, Th. y EYSEL, W.: Zement Kalk Gips, 16, p. 370 (1963).
- (3) YAMAGUCHI, M. y TAGAKI, S.: V. Cong. Int. Quim. Cem. Paper n.º 1-3, p. 181, Tokio (1968).
- (4) MIDGLEY, H.: V. Cong. Int. Quim. Cem. Paper n.º 1-12, p. 230, Tokio (1968).
- (5) MULLER-HESSE, H. y SCHWIETE, H. E.: Zement Kalk Gips, 9, p. 386 (1956).
- (6) MIYAZAWA, K. y TOMITA, K.: Zement Kalk Gips, 19, p. 82 (1966).
- (7) RAIT, J. R.: Iron and Steel, 22, 89 (1949).
- (8) RAIT, J. R.: Iron and Steel, 22, 91 (1949).
- (9) SCHWIETE, H. E. y STRASSEN, H. Z.: Zement, 23, 511 (1934).