

Investigaciones en las zonas ricas en CaO del sistema CaO - SiO₂ - P₂O₅

Research of the lime rich portions of the CaO - SiO₂ - P₂O₅ system

A. DIOURI*, A. BOUKHARI*, J. ARIDE**, F. PUERTAS*** and T. VÁZQUEZ***

Fecha de recepción: 1-II-95

RESUMEN

Se estudia con detalle la influencia del P₂O₅ sobre las composiciones mineralógicas en fases silicato y en un crudo industrial. Asimismo se estudian algunas composiciones de la zona rica en cal del sistema CaO-SiO₂-P₂O₅ utilizando reactivos químicos.

Los resultados demuestran que, a presión atmosférica y recinto abierto, las composiciones dentro de los límites CaO = 69,5-70,1; P₂O₅ = 16,2-19,5; SiO₂ = 11,1-13,6 (% en peso) dan a 1000°C la composición mineralógica siguiente: HAp, β-C₂S, C₃PS; pueden desarrollar una alta resistencia química en "chemically bonded ceramics". A altas temperaturas (1400°C) producen una elevada proporción de silicocarnotita (C₃PS) y la fase 2C₂S.C₃P.

Con la adición de fosfato a una determinada dosificación de crudo industrial (CaO = 62,66; SiO₂ = 17,33; Al₂O₃ = 4,88; Fe₂O₃ = 4,29; P₂O₅ = 8,73; MgO = 2,09 -% en peso-) se forma, a 1350°C, un clinker que contiene una alta proporción de α-C₂S que reemplaza al C₃S. Este clinker puede tener buenas aplicaciones en la obtención de cementos belíticos.

ABSTRACT

A detailed study has been carried out to explain the influence of P₂O₅ in silicate phases and in industrial raw meals upon their mineralogical compositions. Some compositions in the lime rich portion of the CaO-SiO₂-P₂O₅ system are studied using laboratory reactants.

The results showed that the compositions lying in the range of CaO = 69,5 - 70,1; P₂O₅ = 16,2 - 19,5; SiO₂ = 11,1 - 13,6 (wt%) give, at 1000 °C, the mineralogical composition (HAp, β-C₂S, C₃PS) which can develop a high strength in chemically bonded ceramics. At high temperature (1400 °C) these compositions give a large amount of silicocarnotite (C₃PS) and 2C₂S.C₃P phase.

A selected composition of the industrial raw meal with added phosphate: CaO = 62,66; SiO₂ = 17,33; Al₂O₃ = 4,88; Fe₂O₃ = 4,29; P₂O₅ = 8,73; MgO = 2,09(wt%) forms at 1350 °C a clinker containing high amount of α-C₂S to replace C₃S. Such a clinker may have good applications in the synthesis of active belite cement.

INTRODUCCIÓN

La zona rica en cal del sistema CaO-SiO₂-P₂O₅ presenta diferentes y complejas fases que han sido estudiadas por diversos autores (1-5); esa complejidad es debida a algunas de las siguientes características: en primer

INTRODUCTION

The lime rich region of the CaO-SiO₂-P₂O₅ system showed complex phase relations. This complexity is assigned to the following two characteristics; firstly to the high number of polymorphic forms of C₂S (seven

(*): Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Faculté des Sciences. Av. Ibn Battouta - Rabat - Maroc.

(**): Laboratoire de Physico - Chimie des Matériaux, E. N. S. Takaddoum, BP. 5118- Rabat - Maroc.

(***): Instituto Eduardo Torroja C/ Serrano Galvache, s/n. 28033- Madrid/España.

lugar al alto número de formas polimórficas del C_3S (siete polimorfías) y del C_2S (cinco polimorfías) (6) y, en segundo lugar, a que esas dos fases son capaces de introducir impurezas, por fenómenos de isomorfismo, formando así disoluciones sólidas (7).

NURSE (1) indica que el contenido de silicato tricálcico o alita en los clínkeres disminuye a medida que el contenido de P_2O_5 aumenta; con un 7%, el silicato tricálcico ya no se forma (8). MATKOVIC y colab (9) dicen que las fases α' - y β - C_2S se estabilizan con un contenido del 4,5% (en peso) de fosfatos; también afirman que la forma α' desarrolla más resistencia que la β .

Los autores de este trabajo hemos mostrado previamente (10) que a 1000°C la hidroxiapatita es compatible con fases silicato. En el presente trabajo examinamos la evolución mineralógica de algunas composiciones en la zona rica de CaO dentro del sistema CaO- SiO_2 - P_2O_5 a temperaturas de decarbonatación y a la temperatura de clinkerización. Se estudian esas transformaciones sobre las fases silicato bajas en fosfatos que se sintetizan en laboratorio y sobre crudos industriales a los que se adiciona fosfatos y se clinkerizan en hornos de laboratorio.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las composiciones preparadas dentro del sistema C-S-P, en la zona rica en cal, aparecen representadas en la figura 1. Las mezclas se prepararon a partir de las cantidades estequiométricas de los distintos reactivos químicos: carbonato cálcico ($CaCO_3$), cuarzo (SiO_2) y fosfato diamónico ($(NH_4)_2HPO_4$).

Las mezclas se homogeneizaron en un mortero de ágata empleando acetona como medio dispersante. Las muestras, se calentaron a temperaturas comprendidas entre 300 y 900°C realizándose distintas homogeneizaciones intermedias. Posteriormente, se compactaron en pastillas y se trataron térmicamente a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1400°C.

A crudos industriales se adicionaron distintos porcentajes de P_2O_5 y se calentaron lentamente a temperaturas comprendidas entre 500 y 1000°C, con moliendas intermedias. A continuación se elevó la temperatura rápidamente y se calentaron durante 20 minutos, con homogenización a cada temperatura de tratamiento, programándose con intervalos de 50°C. Las composiciones se indican en la Tabla I.

La identificación de fases se realizó a través de difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y análisis térmico diferencial.

polymorphs) and of C_2S (five polymorphs) [6], and secondly, to the fact that these two phases are capable of adopting isomorphous impurities to form several solid solutions [7].

NURSE [1] found that tricalcium silicate content in clinkers decreased as their P_2O_5 content increased and became nil at 7% P_2O_5 by weight [1]. At a high temperature, C_2S forms a continuous series of solid solutions with C_3P [8]. MATKOVIC et al. [9] showed that the β - and α' -modifications of C_2S solid solutions were stabilized by phosphates at 4.5% content by weight, and that the α' -form developed higher strength than β -form.

We have previously showed the formation of hydroxyapatite with silicate phases at 1000 °C [10]. In this work we examine the mineralogical evolution of some compositions in the lime rich portion of the system CaO- SiO_2 - P_2O_5 during the decarbonation and while clinkering temperature occurs. We study these transformations on the low-phosphate silicate phases synthesized in laboratory, and on the industrial raw meal with added phosphate burnt in a laboratory oven.

EXPERIMENTAL DETAILS

Some compositions in the CaO rich section of the C-S-P system, as shown in Fig 1., were prepared by grinding solid reactants in agate mortar using calcium carbonate ($CaCO_3$), quartz (SiO_2) and diammonium phosphate ($(NH_4)_2HPO_4$).

Mixing was accomplished by anhydrous ethanol or acetone to increase the homogeneity. The samples were slowly heated at temperatures between 300 and 900 °C with intermediate homogenization, then the mixtures were compacted in pellets and treated at high temperatures between 1000 and 1400 °C.

The industrial raw meals with added phosphate were also prepared to have the compositions reported in Table I. These samples were treated using a special processing in laboratory to re-create almost similar industrial conditions; the samples were treated slowly at temperatures between 500 and 1000 °C with intermediate grinding, the temperatures were then rapidly raised and the samples were heated for 20 minutes at each temperature with homogenization at every change. Each change consisted of raising the temperature by 50 °C.

The identification of phases was carried out using X-ray diffraction, Infra-red absorption and differential thermal analysis.

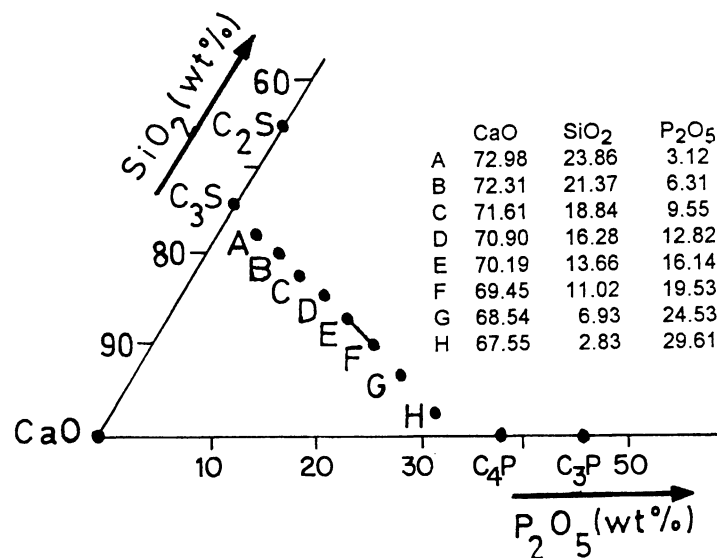


Fig. 1.- Diagrama CaO - SiO₂ - P₂O₅ con las composiciones (A-H) sintetizadas para este estudio.

Fig. 1.- Diagram CaO - SiO₂ - P₂O₅ showing compositions (A-H) synthesized for this study.

Tabla I (Table I)

Composición química de crudos (RM)
(Chemical compositions of raw mixtures (RM))

Muestras (Samples)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO
RM ₀	63,45	21,05	6,05	3,86	0	2,59
RM ₁	62,66	17,33	4,88	4,29	8,73	2,09
RM ₂	56,00	16,50	6,50	3,00	13,00	1,80

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.- Composiciones a 1000°C

Las composiciones (A-H) se calentaron a temperaturas próximas a 1000°C, analizándolas posteriormente para conocer su composición mineralógica. Los difractogramas de rayos X de estas muestras son similares entre sí, tanto si han sido enfriadas rápidamente (“congeladas”) como si el enfriamiento ha sido lento. Las fases identificadas y sus determinaciones semicuantitativas se dan en la Tabla II. Los análisis correspondientes indican la presencia de hidroxiapatito cristalino (Ca₃(PO₄)₃OH) (HAp), de β-C₂S y de trazas del componente ternario silicocarnotita (5CaO.SiO₂.P₂O₅) (C₅PS). EL β-C₂S está en mayor cantidad en las composiciones ricas en SiO₂ y el HAp lo

RESULTS AND DISCUSSION

1 - Initial processing at T = 1000 °C

The samples obtained after firing the compositions (A-H) at the temperature of nearly 1000 °C were tested for their mineralogical composition. X-ray diffraction patterns of these samples were similar both when the samples were quenched and when they were cooled slowly. The identified phases and the semi-quantitative estimates are given in Table II. The identifications of the samples indicate that they primarily consist of crystalline hydroxyapatite (Ca₃(PO₄)₃OH) (HAp), β-dicalcium silicate (β-C₂S) and traces of ternary compound silicocarnotite (5CaO.SiO₂.P₂O₅) (C₅PS). The amounts of β-C₂S are greater in SiO₂ rich compositions while HAp is present in greater amounts

está en las composiciones ricas en P_2O_5 . En las composiciones que tienen CaO en mayor proporción de lo que es capaz de integrarse en las estructuras del HAp, del $\beta-C_2S$ y/o bien del C_3PS , se presenta como CaO libre, que se transforma rápidamente en $Ca(OH)_2$ y más tarde en $CaCO_3$ en atmósfera abierta.

in P_2O_5 compositions. Much free lime, CaO, is identified in compositions containing more CaO than can be incorporated into HAp, $\beta-C_2S$ and C_3PS , these amounts of CaO are rapidly converted into $Ca(OH)_2$ and later into $CaCO_3$ in free atmosphere.

Tabla II (Table II)

Fases identificadas por DRX en las muestras (A-H) calentadas a 1000 °C
 +++: abundante ++: media +: pequeña O: trazas -: nada
 (Identified phases by X-ray diffraction for samples (A-H) heated at 1000 °C)
 (+++: abundant ++: medium +: little O: traces -: nil)

Muestras (samples)	$\beta-C_2S$	$Ca_5(PO_4)_3OH$	C_3PS	CaO	$Ca(OH)_2$
A-B	+++	++	O	++	O
C-D	++	++	+	++	O
E-F	+	+++	+	-	-
G-H	O	+++	O	++	-

Las muestras (E-F), que están situadas en una pequeña zona de composición [$CaO = 69,5-70,1$; $P_2O_5 = 16,2-19,5$; $SiO_2 = 11,1-13,6$ (%en peso)] muestran tan solo la formación de las fases HAp, $\beta-C_2S$ y C_3PS sin observarse CaO no reaccionado. En la Fig.2 se reproducen los correspondientes difractogramas de rayos X.

The (E-F) samples situated in a small area in the range of: $CaO = 69,5 - 70,1$; $P_2O_5 = 16,2 - 19,5$; $SiO_2 = 11,1 - 13,6$ (wt%), showed only the formation of the phases (HAp, $\beta-C_2S$, C_3PS) with no unreacted CaO. The X-ray diffraction patterns of this sample are reproduced in Fig. 2.

Los espectros IR de las composiciones (E-F) preparadas a 1000°C se observan en la Fig.3, presentando las bandas de absorción siguientes: 1100, 1080, 1040, 950, 600 y 575 cm^{-1} , debidas a vibración "stretching" de grupos PO_4 (11-12). Atribuimos esas bandas a la presencia de HAp. VÁZQUEZ y BLANCO (13) asignan las bandas en 1000 y 970 cm^{-1} a uniones Si-O en el $\beta-C_2S$; esas bandas están presentes en aquellos espectros. Las bandas en 920 y 850 cm^{-1} pueden asignarse a las vibraciones "stretching" de grupos SiO_4 (14). Las bandas en 3580 y 3550 cm^{-1} son debidas a vibraciones OH de la HAp (11).

Infra-red absorption spectra of the (E-F) samples prepared at 1000 °C, as shown in Fig. 3, give absorption bands at 1100,1080,1040,950,600 and 575 cm^{-1} . These bands are the stretching of (PO_4) groups [11-12]. We attributed these bands to the presence of HAp. VÁZQUEZ et al.[13] attributed the bands at 1000 and 970 cm^{-1} to the bond (Si-O) in $\beta-C_2S$, these bands are indeed present in those spectra. The bands at 920 and 850 cm^{-1} may be assigned to stretching vibrations of (SiO_4) groups [14]. The bands at 3580 and 3550 cm^{-1} arise from the (O-H) vibrations of HAp [11].

Los análisis por ATD se realizaron sobre las muestras preparadas en hornos de laboratorio; se estudiaron calentándolas hasta 1050°C y posteriormente enfriándolas por debajo de 20°C, al aire, con una velocidad de 10°C por minuto. Las muestras con una elevada proporción de HAp (E-H) no presentan señal térmica alguna, ya que ese HAp es estable por encima de 1000°C. El resto de las muestras (A-D), constituidas

D.T.A. tests, conducted on samples prepared in a laboratory oven, were performed by heating up to 1050 °C with subsequent cooling down to 20 °C in the open air, maintaining the heating and cooling rates at 10 °C per minute. The samples with a large amount of HAp (E-H) did not show any thermal effect, since this HAp is stable up to 1000 °C. The (A-D) rest of the samples with a greater amount of $\beta-C_2S$, had similar

por una mayor proporción de β - C_2S , presentan curvas parecidas. La Fig. 4 representa la curva ATD de la muestra B. El pequeño efecto endotérmico observado entre 660 y 730°C se debe a la transición β - α' de la fase C_2S , lo que está de acuerdo con el valor de 690°C dado en (6). La transición inversa α' - C_2S - β - C_2S es claramente visible en la parte de la curva de ATD correspondiente al enfriamiento, a través de una señal ancha entre 710 y 600°C.

curves. Fig. 4 shows the D.T.A. curve from sample B. The minor endothermic effect observed between 660 and 730 °C is related to the β - α' transition in C_2S phase, which is in agreement with a known value at 690 °C [6]. The inverse transition α' - C_2S - β - C_2S is clearly visible on the cooling curve in the broad band that starts at 710 °C and ends at 600 °C.

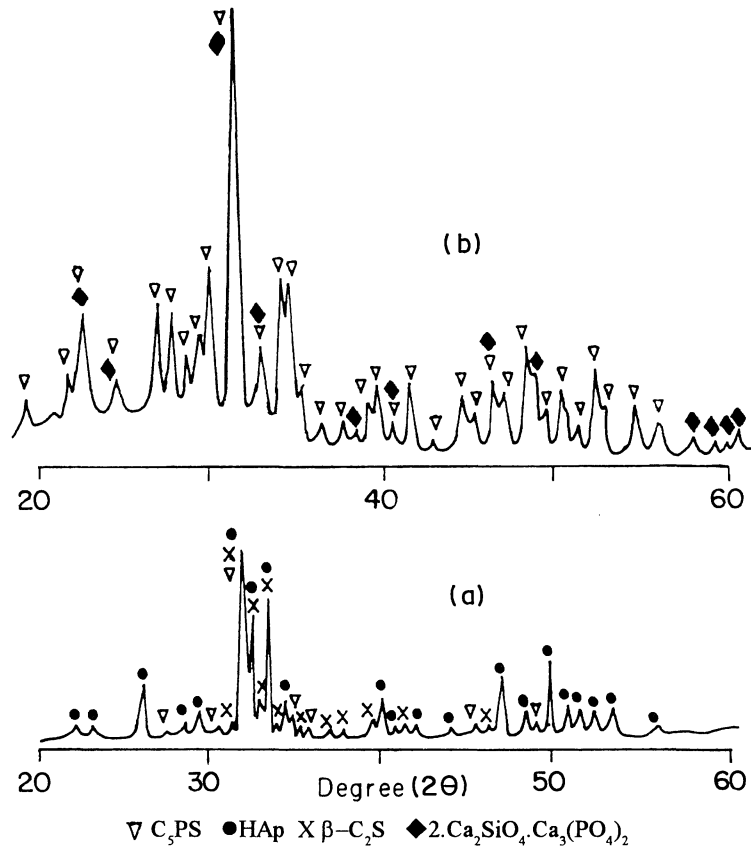


Fig.2.- Modelos de difracción por rayos X de las muestras (E-F) a 1000°C (a) y 1400°C (b).

Fig.2.- X-ray diffraction patterns of samples (E-F) at 1000°C (a) and 1400°C (b).

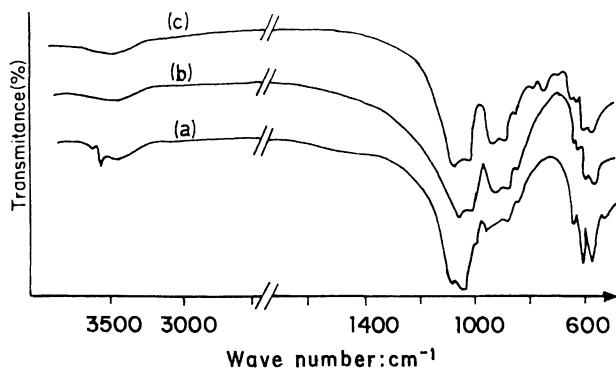


Fig.3.- Espectros de absorción infrarroja de las muestras (E-F) a 1000°C (a), a 1400°C (b) y RM a 1300°C (c).

Fig.3.- Infra-red absorption spectra of samples (E-F) at 1000°C (a), at 1400°C (b) and RM at 1300°C (c).

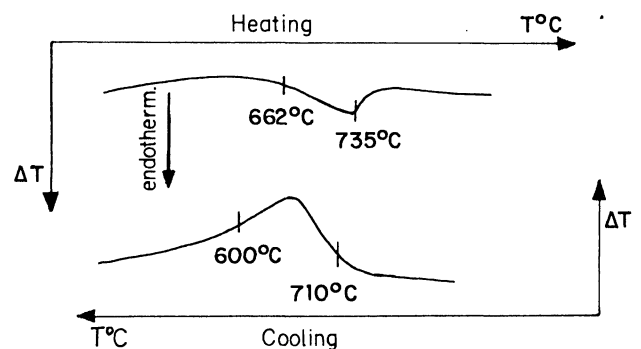
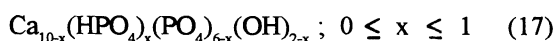


Fig.4.- Registros D.T.A. para la muestra B sintetizada a 1000°C al aire libre.

Fig.4.- D. T. A. records for sample B synthesized at 1000°C in the open air

Estos resultados indican que, a 1000°C, en composiciones ricas en sílice, el fósforo estabiliza la fase β -C₂S, con una gran proporción de HAp que aumenta a medida que aumenta el P₂O₅. Al mismo tiempo, comienza la formación de silicocarnotita, C₃PS. La formación de HAp y su estabilidad a esta temperatura supone un cierto riesgo en los hornos industriales por la posible formación de compuestos generadores de pegaduras, tales como el componente de estructura apatítica K₃Ca₂(SO₄)F, que F. TRIVIÑO (15) identificó en “pegaduras” en los precalentadores. De hecho, en la última etapa de los intercambiadores, en los ciclones pre-calentadores, la temperatura alcanza los 1000°C (16).

Por otra parte, la presencia como únicas fases cristalinas de HAp, β -C₂S y C₃PS -exentos de CaO sin reaccionar- en las muestras (E-F) puede justificarse a través de la naturaleza no estequiométrica de la HAp:



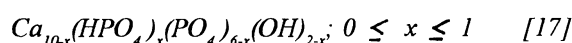
El HAP previamente formado, Ca₅(PO₄)₃(OH), es deficiente en CaO (18); su composición debe ser continuamente reajustada, dado el empleo de iones de calcio en la formación de β -C₂S y C₃PS. Se estudia para el desarrollo de las “chemically bonded ceramics”¹. RICHARD y otros (19) han sintetizado la mezcla (HAp, β -C₂S) a través del método sol/gel, empleando la composición siguiente: CaO = 59; P₂O₅ = 23; SiO₂ = 17 (% en peso). Demostraron que puede emplearse a temperatura ambiente y obtener altas resistencias. JIASHAN y colab. (20) han sintetizado con la misma técnica la mezcla (HAp, γ -C₂S, C-S-H cristalino) para composiciones de CaO = 45-65; P₂O₅ = 29-50; SiO₂ = 4-20 (% en peso). Después de la hidratación, las muestras tenían fases C-S-H y C-S-P-H, gel, que son capaces de desarrollar fuertes enlaces entre gránulos cristalinos, posibilitando así que el material ofrezca una alta resistencia.

2.- Composiciones a 1400°C

Las muestras (A-H) calentadas a 1400°C se enfriaron rápidamente hasta temperatura ambiente, para identificar las fases cristalinas que se forman a alta temperatura. En la Tabla III se ve la estimación semicuantitativa de las fases identificadas a través de difracción de rayos X. Las muestras (A-B) con un contenido de P₂O₅ inferior al 6% (en peso) tienen una pequeña proporción de la disolución sólida C₃S, con una gran cantidad de β -C₂S y de CaO no reaccionado.

At 1000 °C, the results show that in silicate rich compositions, phosphorus leads to the stabilizing of the β -C₂S phase with a large amount of HAp which increases as the P₂O₅ percentage increases. At the same time, the formation of silicocarnotite C₃PS begins. The formation of HAp and its stability at this temperature represents a certain disadvantage in industrial cement kilns for the possible formation of collage substance in cyclones, such as those identified by F. TRIVIÑO, apatite compound K₃Ca₂(SO₄)F [15]. As a matter of fact, the temperature in the last region of pre-heater cyclones reached 1000 °C [16].

On the other hand, the presence of HAp, β -C₂S, C₃PS, as the only crystalline phases, with no unreacted CaO, in the (E-F) samples can be related to the non-stoichiometric nature of HAp:



The previously formed HAp (Ca₅(PO₄)₃(OH) [18] is a calcium deficient HAp and its composition must be continuously readjusted due to the use of calcium ions in the formation of β -C₂S and C₃PS. Such a mixture is studied to develop chemically bonded ceramics. RICHARD et al. [19] have synthesized the mix (HAp, β -C₂S) using the sol-gel method for the composition CaO = 59; P₂O₅ = 23; SiO₂ = 17 (wt%) and have shown that these materials can be set at room temperature obtaining high strengths. JIASHAN et al. [20] have synthesized using the same technique, the mix (HAp, γ -C₂S, crystalline C-S-H) for the compositions of CaO = 45-65; P₂O₅ = 29-50; SiO₂ = 4-20 (wt%). After hydration, the specimens showed the formation of gel phases of C-S-H and C-S-P-H which can develop strong bonds between the crystalline grains thus providing high strength to the material.

2 - Processing at high temperature T = 1400 °C

The (A-H) samples heated at 1400 °C were quenched at room temperature to identify the crystalline phases which formed at high temperature. Table III shows the estimated amounts of the phases identified by X-ray diffraction. The (A-B) samples with P₂O₅ contents smaller than 6 (wt%) showed a small amount of C₃S solid solution, with a large amount of β -C₂S and unreacted CaO. The formation of C₃S is impeded in all the other samples with levels higher than 6 (wt%) of

(1) Se entiende por “chemically bonded ceramics” aquellos materiales de tipo cerámico que se forman por reacciones químicas a baja temperatura.

Se inhibe la formación de C_3S en todas las demás muestras que poseen proporciones de P_2O_5 más altas al 6%. En el caso de las muestras que a $1000^\circ C$ no tienen cal libre (E-F), a $1400^\circ C$ se produce la formación de una gran cantidad de silicocarnotita, C_3PS , y de una disolución sólida de C_2S y C_3P , de fórmula $2C_2S.C_3P$ (Fig. 2). Los espectros IR de las muestras (E-F) calentadas a $1400^\circ C$, de la Fig. 3, son similares a los correspondientes de las mismas muestras calentadas a $1000^\circ C$, excepto por la ausencia de bandas O-H.

P_2O_5 . The particular samples (E-F) without free lime at $1000^\circ C$ showed at $1400^\circ C$ the formation of a large amount of silicocarnotite C_3PS and solid solution between C_2S and C_3P with the composition $2C_2S.C_3P$, (see Fig. 2.). The infra-red absorption spectra of (E-F) samples heated at $1400^\circ C$, as shown in Fig. 3. is similar to the same sample heated at $1000^\circ C$, except for the absence of vibration bands of (O-H) bonds.

Tabla III (Table III)

Fases identificadas por DRX en las muestras (A-H) calentadas a $1400^\circ C$
 +++: abundante ++: media +: pequeña O: trazas -: nada
 (Identified phases by X-ray diffraction for samples (A-H) heated at $1400^\circ C$)
 (+++: abundant ++: medium +: little O: traces -: nil)

Muestras (samples)	C_3S_{ss}	$\beta-C_2S$	C_3PS	$2C_2S.C_3P$	C_4P	CaO
A-B	+	+++	-	-	-	+++
C-D	-	+++	O	-	-	++
E-F	-	-	+++	+	-	-
G-H	-	-	O	-	+++	+

Las muestras (G-H) con proporciones de P_2O_5 superiores al 24% (en peso) presentan las composiciones normales de C_4P y CaO, con trazas de C_3PS .

The compositions with high levels of P_2O_5 , more than 24(wt%), ((G-H) samples), showed normal formation of C_4P and CaO with traces of C_3PS .

La evolución de la composición mineralógica en las composiciones químicas estudiadas demuestra las dificultades que para la formación de C_3S conlleva la utilización del P_2O_5 , ya que disminuye marcadamente cuando los niveles de P_2O_5 aumentan. Nosotros asociamos este hecho a la formación a $1000^\circ C$ de HAp, $(Ca_5(PO_4)_3OH)$, y su evolución a alta temperatura para formar una fase silicocarnotita, $Ca_5(PO_4)_2(SiO_4)$, como consecuencia de la sustitución de grupos (PO_4) por grupos (SiO_4) . Esta formación inhibe la formación del C_3S . Asimismo, la elevada estabilidad de los silicatos bicálcicos formados en presencia de P_2O_5 dificulta la formación del C_3S . Esta conclusión está en concordancia con la obtenida por WANMAKER y col. (21), los cuales indican que la sustitución de grupos (PO_4) por grupos (SiO_4) puede darse fácilmente en estructuras apatíticas, ya que no altera las dimensiones de la celdilla.

The evolution of mineralogical composition in the studied chemical compositions showed the difficulties associated with using P_2O_5 in the formation of C_3S . This latter phase contents decreased significantly when P_2O_5 levels increased. We associated this fact to the formation of HAp, $(Ca_5(PO_4)_3OH)$ at $1000^\circ C$ and its evolution at a high temperature to form a silicocarnotite phase $Ca_5(PO_4)_2(SiO_4)$ by a substitution of (PO_4) groups with (SiO_4) groups. This formation impedes the crystallisation of C_3S . Likewise, the high stability of bicalcium silicates formed in the presence of P_2O_5 makes the formation of C_3S difficult. This conclusion can be related to the work by WANMAKER et al. [21], who showed that the substitution of (PO_4) groups with (SiO_4) groups in apatite structures does not alter the cell dimensions and consequently takes place easily.

3.- Crudos industriales con fosfato añadido

3 - Industrial raw meal with added phosphate

Los crudos (RM_0, RM_1, RM_2) con diferentes proporciones de P_2O_5 se prepararon en el laboratorio a partir de crudos industriales a los que se les añadió

The raw meals (RM_0, RM_1, RM_2) with considerable difference in the amount of P_2O_5 were prepared in the laboratory from industrial raw meal with added

fosfato. Las composiciones químicas correspondientes aparecen en la Tabla I. Las fases identificadas por difracción de rayos X pueden verse en la Tabla IV y en los gráficos de la Fig. 5.

A 1000°C la fase HAp se forma en las muestras RM₁ y RM₂, ambas con fosfato añadido. El resto de las fases identificadas son: β-C₂S, trazas de C₃PS y MgO. A partir de una temperatura de 1300°C se observa un cambio importante en las composiciones mineralógicas de las muestras RM₁ y RM₂, frente a la muestra RM₀, que no lleva adición de fosfato y cuya composición es tradicional (16).

En la muestra RM₁, con un contenido aproximado del 8% de P₂O₅, se identifica como fase principal α-C₂S (polimorfía del C₂S de más alta temperatura). La estabilización a temperatura ambiente es, sin duda, debido a la presencia de HAp en los productos de reacción a 1000°C (9). Las fases que aún están cristalizadas son: C₃A, fase ferrítica (C₂F), MgO y CaO. Tal composición mineralógica puede ser ventajosa para la síntesis de un determinado cemento de belita activada; se trataría de un cemento en el cual la belita, en forma de α'-C₂S, es la fase principal del clinker, sustituyendo la función de la alita, C₃S. Su resistencia es la correspondiente a la del cemento portland del tipo OPC² (22).

phosphate. The chemical compositions are given in Table I., the phase identification by X-ray diffraction of the samples heated at 1000 and 1350 °C is given in Table IV. The X-ray patterns are reproduced in Fig. 5.

At 1000 °C, the HAp phase is formed in both samples with added phosphate, RM₁ and RM₂. The other identified phases are β-C₂S, traces of C₃PS and MgO. From the temperature 1300 °C we observe a considerable change in mineralogical composition of samples RM₁ and RM₂ by comparison to the normal constitution seen in the sample RM₀ with no added phosphate, at this temperature [16].

The sample RM₁ with P₂O₅ content at approximately 8(wt%), shows that the principal identified phase is α-C₂S (highest temperature polymorph of C₂S). This stabilization at room temperature is undoubtedly due to the presence of HAp in reactant products at 1000 °C [9]. The phases still crystalline are: calcioaluminato phase C₃A, ferrite phase C₂F, MgO and CaO. Such mineralogical composition may be advantageous to synthesize a certain active belite, namely the cement in which belite (in α'-C₂S form) is the main clinker mineral which takes the place of alite (C₃S); it corresponds in its strength to a Portland cement of OPC-type [22].

Tabla IV (Table IV)

Fases identificadas por DRX en los crudos (RM₀, RM₁, RM₂)
(Phase identification by X-ray diffraction in heated raw meals (RM₀, RM₁, RM₂))

Muestras (Samples)	Cantidades decrecientes → (Decrease amount →)
RM ₀ - 1000 °C	CaO - γ-C ₂ S
RM ₁ - 1000 °C	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH - β-C ₂ S - C ₃ PS - MgO
RM ₂ - 1000 °C	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH - β-C ₂ S - C ₃ PS - MgO
RM ₀ - 1350 °C	C ₃ S - β-C ₂ S - CaO - C ₃ A - MgO
RM ₁ - 1350 °C	α-C ₂ S - C ₃ A - CaO - C ₂ F - MgO
RM ₂ - 1300 °C	C ₃ PS - β-C ₂ S - C ₃ S - C ₃ A - C ₄ AF - MgO - CaO

(2) Correspondería al cemento Tipo I de la pre-Norma europea.

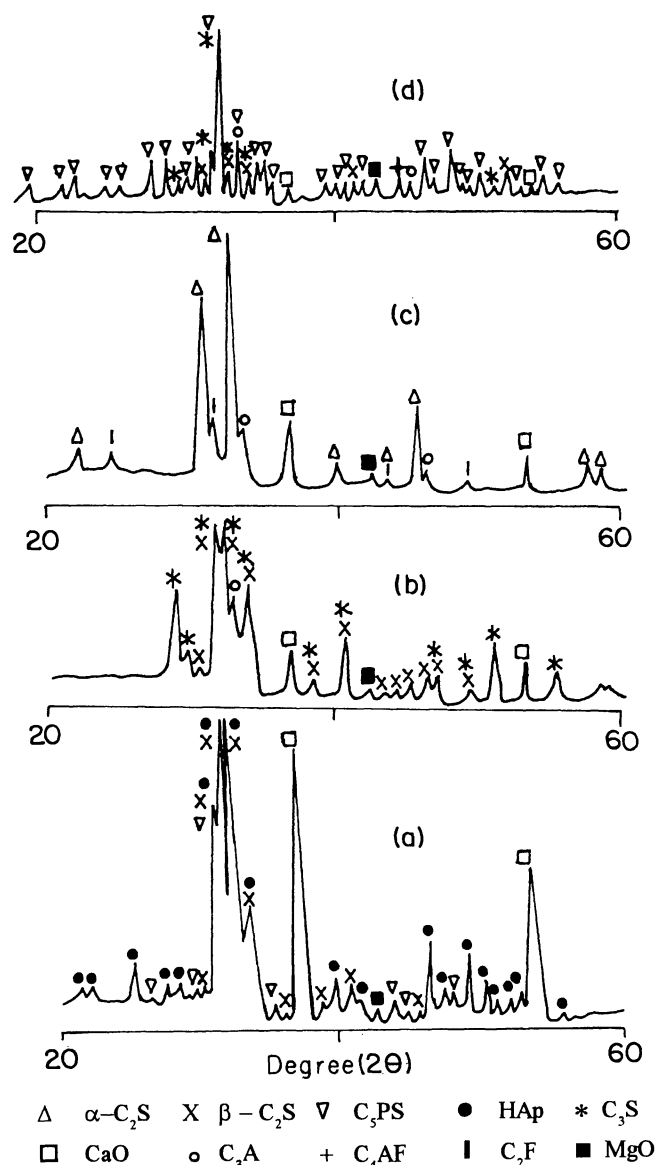


Fig.5.- Modelos de difracción por rayos X mostrando los rayos principales de las muestras RM_1 - RM_2 a 1000°C (a), RM_0 a 1350°C (b), RM_1 a 1350°C (c) y RM_2 a 1300°C (d).

Fig.5.- X-ray diffraction patterns showing the principal rays from the samples (RM_1 - RM_2) at 1000°C (a), RM_0 at 1350°C (b), RM_1 at 1350°C (c) and RM_2 at 1300°C (d).

La muestra RM_1 (con alto contenido de α - C_2S) que hemos sintetizado debe tener más alta resistencia que el cemento belítico de α' - C_2S , dado que la resistencia y la actividad hidráulica de los minerales se acentúan por el aumento del desorden cristalino, el cual, a su vez, se da generalmente en la fase polimórfica de mas elevada temperatura.

La muestra RM_2 , con alto contenido en P_2O_5 (aprox. 13%), está esencialmente transformada debido a su composición mineralógica (Tabla IV). La elevada cantidad de C_3PS está de acuerdo con los estudios efectuados del proceso inicial utilizando reactivos de

The sample RM_1 , that we have synthesized (with high content of α - C_2S) must have a higher strength than the α' - C_2S belite cement, because the strength and the hydraulic activity of minerals are intensified by the degree of disorder of crystalline lattice which is in general connected with the high temperature of polymorph.

The sample RM_2 with a high content of P_2O_5 (13 wt%) is essentially transformed to have the mineralogical composition which is given in Table IV. The high amount of C_3PS is in agreement with the studies that we conducted of the initial processing using laboratory

laboratorio. Se interpreta que la formación de silicocarnotita a alta temperatura es evidente con una alta proporción de P_2O_5 , tanto si se emplean reactivos de laboratorio como si se utilizan crudos industriales. Los espectros IR de la muestra RM_2 se dan en la Fig. 3, observándose en ellos las mismas bandas de absorción que las correspondientes a las muestras (E-F) a $1400^\circ C$, con bandas adicionales a 730 y 770 cm^{-1} , debido a la presencia de C_3A en esa muestra (13).

CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos en este estudio permiten observar cambios mineralógicos de fases silicato con fosfato en muestras tratadas térmicamente, tanto si se utilizan reactivos de laboratorio como si se utilizan crudos industriales. Parece que es evidente la similitud entre ambas series de muestras; en el comienzo del proceso (T^a aprox. $1000^\circ C$) la presencia de P_2O_5 permite estabilizar la fase belita C_2S con una gran proporción de fase HAp, la cual puede ser transformada en silicocarnotita, C_3PS al aumentar los niveles de P_2O_5 , y/o por el aumento de la temperatura. La fase polimórfica β - C_2S que se encontró en las muestras con reactivos de laboratorio, está en la forma polimórfica α en las muestras elaboradas a partir de crudos industriales. La composición RM_1 , con alta cantidad de α - C_2S a $1350^\circ C$, podría presentar buenas aplicaciones en el campo de los cementos con belita activada. Otro importante resultado es el de la formación de mezclas (HAp, β - C_2S , C_3PS) a $1000^\circ C$ sin trazas de CaO; tal mezcla se investiga para desarrollar un material de alta resistencia, en el campo de las "chemically-bonded ceramics".

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. W. NURSE. "The effect of phosphate on the constitution of portland cement", J. Appl. Chem. 2,708-716. (1952).
- [2] W. GUTT. "High temperature phase equilibria in the system $2CaO.SiO_2 - 3CaO.P_2O_5 - CaO$ ", Nature, vol.197. January 12. (1963).
- [3] W. GUTT. "Manufacture of portland cement from phosphatic raw materials", 5th Intern. Cong. Chem. Cem. vol.I.; 93-105. (1968).
- [4] L. HALICA, and Y. NATHAN. "The influence of P_2O_5 on clinker reactions", Cem. and Concr. Res.; 14,11-18. (1983).
- [5] W. L. HUANG, P. L. WYLLIE and C. E. NEHRU, "Fig. 6382- System $CaO-SiO_2$, diagram phases", Am. Mineral, 65(3-4) 285-301. (1980).
- [6] H. F. W. TAYLOR. "Cement chemistry" Academic. Press. London. pp. 5-18. Edit. (1991).
- [7] A. I. BOIKOVA. "Chemical composition of raw materials as the main factor responsible for the Composition structure and properties of clinker phases", 8th Intern. Cong. Chem. Cem. Vol.I. pp. 19-33. (1986).
- [8] W. GUTT. "High temperature phase equilibria polycomponent silicate systems", Ph. D. Thesis. London University. (1966).

reactants. It appears that the formation of silicocarnotite at high temperature becomes evident with a high amount of P_2O_5 both if we use the laboratory reactants and the industrial raw meals. The infra-red spectra of sample RM_2 , shown in Fig. 3 present the same bands as those given by the samples (E-F) at $1400^\circ C$, with supplementary bands at 730 and 770 cm^{-1} due to the presence of C_3A in this sample [13].

CONCLUSION

The results obtained in this study allow us to observe mineralogical changes of the low-phosphate silicate phases both in samples heated using laboratory reactants, and in samples heated from the industrial raw meals. It seems clear that there is a similarity between these series of samples in the initial processing ($T \simeq 1000^\circ C$). The presence of P_2O_5 leads to stabilization the belite phase C_2S with a large amount of HAp phase which can be transformed to silicocarnotite C_3PS with increasing levels of P_2O_5 and/or degrees of temperature. The polymorph β - C_2S which was formed in the samples studied from the laboratory reactants appears in α -form in samples with industrial raw meals. The selected composition (RM_1) with high amount of α - C_2S at $1350^\circ C$ may have good applications in the domain of synthesis of active belite cements. Another important result is shown by the formation of mixes (HAp, β - C_2S , C_3PS) at $1000^\circ C$ without traces of CaO; such mixes are studied to develop a high strength material in the domain of chemically bonded ceramics.

- [9] B.MATKOVIC, J.F.YOUNG. "Dicalcium silicates doped with phosphates", 8th.Intern. Cong. Chem. Cem. Vol.II. pp. 276-281. (1986).
- [10] A.DIOURI, A.BOUKHARI, J.ARIDE, F.PUERTAS and T.VÁZQUEZ. "Formation d'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, en milieu silicaté", *Materiales de construcción*, Vol. 44, nº 236. (1994).
- [11] K.OMORI. "Far infra-red absorption spectra of apatite and pyromorphite", *J.Mineral. Soc. Jap.* 9, pp. 219-234. (1969).
- [12] D.E.C.CORBRIDGE and E.J.LOWE. "The infra-red spectra of some inorganic phosphate compounds", *J. Chem. Soc.* pp. 493-502. (1954).
- [13] T.VÁZQUEZ, y T.BLANCO. "Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento", *Revista de Materiales de construcción*. Nº 182. (1981).
- [14] K.HARADA."Hydroxyllellstadite,a new apatite from chichibu mine, Japan", *The American Mineralogist*, vol. 56, Sept-Oct. (1971).
- [15] F.T.VÁZQUEZ. "Anew compound $\text{K}_3\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3\text{F}$, identified in coatings of heat recover cyclones", *Cem. and Concr. Res.*,15(4), pp. 581-584. (1985).
- [16] P.BARNES. "Structure and performance of cements", *Applied sciences publishers; London and Newyork*, pp. 127-137 (1983).
- [17] P.W.BROWN. and M.FULMER. "Kinetics of hydroxyapatite formation at low temperature", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(5), pp. 934-940. (1991).
- [18] P.W.BROWN. "Phase relationships in the ternary system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ at 25 °C", *J. Am. Ceram. Soc.* 75(1), pp.17-22. (1992).
- [19] A.RICHARD, "Development of chemically bonded ceramics in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ system"
Cem.and concr. Res. vol.21., pp. 66-72. (1991).
- [20] HU.JIASHAN,D.K.AGRAWAL and R.ROY. "Studies of strength mecanism in newly developed chemical bonded ceramics in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ ", *Cem. and Concr. Res.* Vol. 18, pp. 103-108. (1988).
- [21] W.L.WANMAKER.,J.W.VRUST and J.G.VERLIJSDONK. *Philips. Res. Repts.* (26), pp. 373-381. (1971)
- [22] J.STARK, A . MULLER, R. SEYDEL, K. JOST. "Conditions of the existence of hydraulically active belite cement", 8th Intern. Cong. Chem. Cem. Vol.II. pp. 306-309. (1986).

* * *