

observación microscópica del clínker de cemento portland

ALBERTO VIRELLA TORRAS

Alumno Finalista del curso de Ingeniería Química
del Instituto Superior Técnico (Lisboa)

1 **Introducción**

Se presenta en esta Memoria un resumen de los trabajos prácticos y experiencias sobre la técnica de observación mineralógica del clínker de cemento portland por medio del microscopio óptico, ejecutados en la División de Química, Sector de Materiales Hidráulicos, del L. N. E. C.

Se describen la preparación de muestras, procesos de ataque y aparatos empleados, y, después de algunas consideraciones generales sobre los clínkeres y sus componentes mineralógicos, se hacen los comentarios pertinentes a las observaciones efectuadas y a las fotografías presentadas.

Se pretende, como resultado de la observación microscópica, averiguar no solamente la constitución del clínker, sino también determinados detalles del proceso seguido en su obtención, tales como la homogeneidad de los crudos, el tiempo de permanencia en la zona de cocción, el grado de combinación de los componentes y los efectos del temple por enfriamiento. Las alteraciones de los componentes cristalinos y la presencia de la cal libre secundaria son, de hecho, bastante significativos.

En todo caso, el examen microscópico se evidencia como un medio de investigación industrial y de análisis, de gran interés para el control de calidad del clínker, ya que pone de manifiesto importantes propiedades que no pueden detectarse por el análisis químico ni por cualquier otro método de laboratorio más sencillo.

Por último, se agradecen las facilidades dadas para la ejecución de este trabajo por parte de los ingenieros don Manuel Rocha, doña Antera Valeriana de Seabra y doña María Ondina Dionisio.

2 **El clínker de cemento**

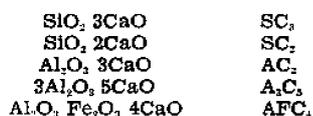
Esencialmente, el clínker de cemento portland es el resultado de una serie de reacciones en fase sólida o en fase líquida entre óxidos básicos y ácidos a lo largo de un horno. El tipo de los componentes obtenidos y sus proporciones relativas dependen de diversos y variados factores, desde la composición y la finura de la materia prima y su grado de homogeneización, hasta la forma como se efectúa el enfriamiento, pasando por la temperatura en la zona de cocción y por el tiempo de permanencia en esta zona.

Los componentes principales son los óxidos: sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxido férrico (Fe_2O_3) —ácidos— y cal (CaO) —básico—. La presencia de los óxidos metálicos de aluminio y férrico se justifica, principalmente, por la posibilidad de obtener mezclas eutécticas con punto de fusión relativamen-

te bajo. Los componentes menores, la presencia de los cuales puede ser perjudicial, son: magnesia (MgO), óxido potásico (K₂O), óxido sódico (Na₂O) y azufre, bajo la forma de sulfuros. Señalemos, además, que en los cementos portland blancos es esencial, en la medida de lo posible, la ausencia del óxido férrico, responsable de los compuestos coloreados que, en este caso, son perjudiciales. Esto llevó a estudiar detalladamente el sistema ternario cal-alúmina-sílice y las composiciones de calcita, caolín y arena, por ser las materias primas comercialmente más puras de los referidos óxidos.

Bien conocidas son las conclusiones prácticas a que se llegó por medio de los llamados *módulos* silíceo, de fundentes e hidráulico, ya que con ellos se dosifican, generalmente, las materias primas de que dispone el fabricante.

El estudio de los diagramas de equilibrio y de las propiedades hidráulicas de los productos obtenidos a partir de diversas composiciones restringe considerablemente el campo del cemento portland. Según estos diagramas se obtienen los siguientes compuestos en equilibrio:



2.1. Composición mineralógica.

Fueron el francés Le Chatelier (1887) y el sueco Tornebohm (1897) quienes efectuaron los primeros estudios mineralógicos del clinker. Exceptuando algunos detalles de composición, sus determinaciones fueron coincidentes y constituyeron la base de los conocimientos desarrollados hasta hoy día. Se definieron, según es sabido, cuatro constituyentes principales:

- 2.1.1. **Alita:** Formada principalmente por SC₂, apareciendo bajo la forma de cristales biaxiales, incoloros, de baja refringencia, con contornos poligonales.
- 2.1.2. **Belita:** Preponderantemente formada por SC₂, se presenta bajo el aspecto de granos redondeados sin forma cristalina bien definida, color castaño y elevada birrefringencia, presentando colores de interferencia. Se presentan estrias con frecuencia que, según determinaciones de Le Chatelier, forman un ángulo de 60°.
- 2.1.3. **Celita:** Se cree que consiste en una solución sólida de AFC₄ y A₂FC₃. Llena los intervalos existentes entre los cristales de alita y belita. Color anaranjado o castaño verdoso. Elevada birrefringencia.
- 2.1.4. **Felita:** Se describe como biaxil, incolora y de fuerte birrefringencia, con forma redondeada, estriada o alargada. Posteriormente se ha comprobado que coincide con la belita.

Definió, además, Tornebohm, una masa vítrea isótropa que rellenaba los espacios intercristalinos.

Es necesario advertir que estas determinaciones se realizaron por la observación de láminas delgadas, por transparencia, en el microscopio petrográfico. Posteriormente, el italiano Tavasci (1934) comenzó a emplear la técnica metalográfica, observando muestras pulidas en una sola cara, en un microscopio de reflexión.

3

Preparación de las muestras

En los trabajos de control de laboratorio aparecen dos materiales macroscópicamente diferentes: el clinker y el cemento. El primero se nos presenta, generalmente, bajo la forma de granulos, de mayor o menor diámetro, porosos y de elevada fragilidad. El cemento consiste en un material pulverulento con fragmentos de dimensiones impropias para conseguir un pulimento mecánico. Como sea que unas veces nos puede convenir observar un gránulo de clinker completo (por

ejemplo, para observar la penetrabilidad del azufre procedente del combustible sobre un nódulo) y otras nos convenga estudiar una muestra molida, no siendo coincidentes las técnicas a seguir en cada caso, entendemos preferible tratarlos separadamente.

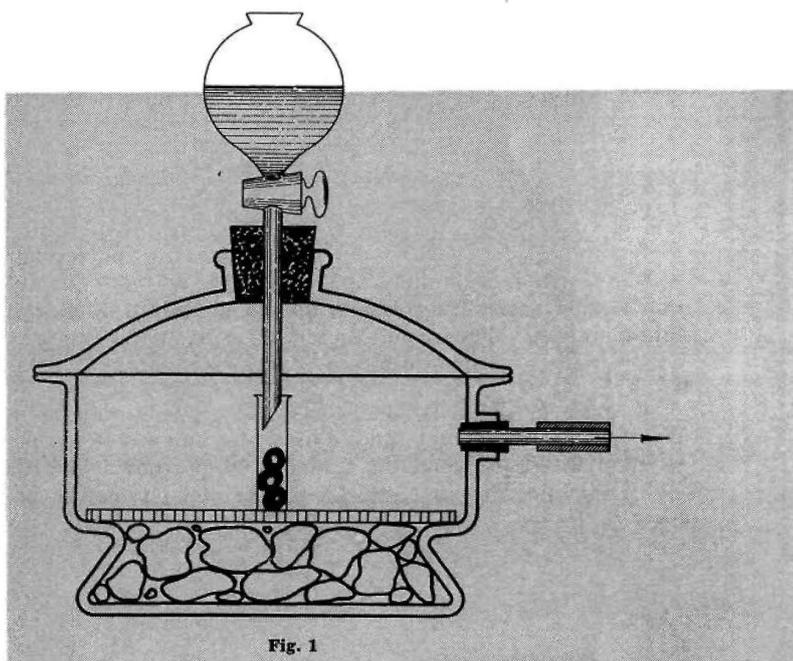
3.1. Clinker.

La porosidad y fragilidad a que ya hicimos referencia hacen del clinker un material difícil de pulir convenientemente. Esta dificultad condujo a la técnica de impregnar el gránulo en una resina sintética, transparente, fácilmente polimerizable, de dureza análoga a la del clinker y que, además, no fuese atacada por los reactivos utilizados para el estudio de la muestra.

La técnica es relativamente fácil, pero no es innecesario anotar que exige una atención y cuidados sin los cuales no se obtienen resultados aceptables.

Debe quedar bien sentado el principio de que sin un buen pulimento no hay observación posible.

En un tubo de vidrio de fondo plano se pusieron uno o más granos de clinker (fig. 1); se coloca el tubo en un desecador de vidrio en el cual se efectúa el vacío por medio de la trompa de agua o por una bomba; pasados unos minutos se vierte por la parte superior, con la ayuda de un embudo de decantación, la resina líquida utilizada para la impregnación, en la cual se deberá disolver previamente y en la cantidad necesaria el catalizador apropiado para la polimerización de la resina. Hay que tener especial cuidado en evitar que se forme espuma, debida a la baja presión interna, por lo que se aconseja verter la resina en gotas muy espaciadas, con lo que se previene que el líquido rebose del tubo sin que la muestra quede bien impregnada.



Después de mantener el desecador bajo el vacío durante 15-30 minutos, se retira el tubo y se lleva a una estufa donde permanecerá el tiempo necesario para que la resina polimerice a la temperatura conveniente. Se emplearon dos tipos de resina.

Estireno, con 2 por 100 de *peróxido de benzoilo* como catalizador. Tarda en polimerizar 24 horas a la temperatura de 60° C.

Stratil A-16, de Saint-Gobain, con 2 por 100 de *Stratil X-8* como catalizador. Tarda 4 horas, a la temperatura de 60° C. Evidentemente, esta resina es más interesante, ya que permite una observación rápida del material, lo que puede tener gran importancia cuando, por ejemplo, se pretende verificar la influencia de una determinada variable en la cocción del clinker.

Una vez polimerizada la resina se parte el tubo de vidrio y se obtiene una pastilla en cuyo interior está el grano, o granos, de clinker. Serrada de forma que se obtenga una sección diametral del grano, se efectúa un *primer desbaste*, a fin de obtener una superficie plana, en una muela de esmeril, preferentemente horizontal y de velocidad regulable.

El *primer pulimento* será ejecutado con papeles de lija de números sucesivamente decrecientes, teniendo cuidado de pulir en un solo sentido y en la misma dirección en cada papel. Sólo se debe pasar al papel siguiente cuando se hayan eliminado los restos del papel anterior, siendo

un procedimiento práctico comprobarlo por observación en un microscopio de reflexión de poca ampliación, o con una buena lupa. Es importante evitar la contaminación de los papeles de lija por las partículas desprendidas de la muestra, por lo que se aconseja cambiar el papel cuando se noten rayas profundas en el pulimento. En nuestros ensayos empleamos papel de lija de esmeril con las finuras 1, 0/0, 3/0 y 4/0.

El *segundo pulimento* se logra con un fieltro especial sobre el cual se vierte una suspensión de óxido crómico en alcohol absoluto. Moviendo la muestra siguiendo trayectorias circulares se consigue eliminar las rayas de la última lija. Se recomienda tener bastante óxido de cromo en el fieltro y dejar que seque el alcohol hasta quedar levemente húmedo.

Después de estas operaciones la muestra se considera ya pulida, pero con frecuencia se presenta recubierta de granulos de óxido de cromo que pueden perjudicar la observación microscópica. Su eliminación es, a veces, difícil y, raramente, completa, pero se aconseja pasar la muestra por un fieltro limpio, seco o humedecido con alcohol absoluto. Se puede prolongar este tratamiento seco durante unos minutos para dejar la superficie más perfecta.

El éxito de todas las operaciones acabadas de describir depende de la práctica del operador, mas difícilmente se podrá pulir la muestra en menos de 30 minutos. Es muy importante usar en estas operaciones alcohol absoluto y, aun así, nunca en cantidades excesivas, pues bastan pequeñas cantidades de agua para atacar la cal libre presente en la muestra.

3.2. Cemento.

La preparación de una muestra de material pulverulento difiere de la del clínker, ya que, en vez de tener que eliminar una porosidad, se tiene que aglomerar un material. Así bastará hacer una mezcla de resina y catalizador en un tubito de vidrio y juntarlo con el polvo sin que ocupe totalmente el volumen del líquido. Es conveniente agitar la suspensión para homogeneizarla y expulsar las burbujas de aire que volverían porosa la muestra.

Después de polimerizada la pastilla se puede preparar de dos formas: puliendo la base correspondiente al fondo del tubo, donde lógicamente se encuentran las partículas de mayor tamaño, o serrándola paralelamente a su eje, lo que nos da un campo generalmente mayor y más extenso en tamaños de partícula. La técnica del pulimento es completamente análoga a la descrita para el clínker.

4 Ataque

El ataque se realiza, generalmente, por inmersión de la muestra pulida en el reactivo escogido, agitando continuamente, durante el tiempo indicado para cada caso. Terminado el ataque, la muestra se debe lavar inmediatamente en alcohol absoluto si el reactivo estaba en solución alcohólica o en agua destilada si estaba en solución acuosa, pasando después al alcohol absoluto y dejarla secar luego en una corriente de aire. El uso de un paño destruiría los efectos del ataque.

Los reactivos a emplear para el ataque deben ser, en lo posible, específicos de cada componente. Así, cada uno de los constituyentes debe ser atacado, por lo menos, por un reactivo, pues no sería válido identificar uno de ellos por el simple hecho de no haber sido atacado por los reactivos empleados. La elección debe recaer en los reactivos que evidencian la estructura general, sea por el contorno, sea por la diferente intensidad del ataque. Para el caso del clínker y del cemento los reactivos de esta característica serán de carácter ácido, que darán lugar a la formación de sales solubles, pudiéndose usar, indiferentemente, los ácidos nítrico y clorhídrico, siempre en solución alcohólica para moderar la velocidad del ataque. Otros reactivos serán específicos, siendo escogidos admitiendo una inestabilidad diferente de los reactivos ante el reactivo, por lo que se tratará, siempre, de reactivos débiles. En el cuadro que se acompaña se esquematizan los varios reactivos utilizados y su acción sobre los principales constituyentes del cemento.

Veamos, con más detalle, el efecto de los reactivos corrientemente empleados.

CUADRO I.—Ataque de los componentes del clinker por varios reactivos.

REACTIVOS	SC ₂	SC ₂ S	AC ₂	AFC ₂	CaO	MgO
0,5 % CIH en alcohol etílico absoluto: t = 5-15 segundos	3	4	1	0	0	0
1 % Bórax, solución acuosa: t = 15 segundos	1	1	0	0	4	0
t = 5-7 minutos	4	2	0	0	10	0
1 % SO ₃ H ₂ en 85 % alcohol absoluto y 15 % H ₂ O: t = 1-2 segundos	2	2	5	1	—	—
1 % NO ₂ H en alcohol isoamílico: t = 2 segundos	4	4	1	1	0	0
10 % ácido oxálico en alcohol etílico: t = 15 segundos	3	3	4	1	4	0
Agua destilada: t = 2-3 segundos	1	1	2	0	8	0
50 % H ₂ O + 50 % alcohol etílico: t = 2 minutos	1	1	2	0	8	0
2 % NaOH en solución acuosa: t = 10-15 segundos	0	0	4	0	3	0
10 % KOH en solución acuosa: t = 15 segundos	1	1	4	0	3	0
2 % S(NH ₄) ₂ en solución acuosa	4	1	0	0	0	0
1 % CINH ₃ en solución acuosa: t = 1 segundo	×	—	—	—	—	—

4.1. Solución alcohólica de CIH al 0,5 por 100.

Ataca a los silicatos dándoles un color castaño, más oscuro para la belita, permitiendo este hecho distinguirlos entre sí. Evidencia la estrilación de la belita cuando la tiene (fig. 10). Al no atacar la fase intersticial la deja brillante, lo que sirve para delimitar perfectamente los otros constituyentes. La marcación de los límites del gránulo viene facilitada por el hecho de que, siendo esta zona una de las de mayores distorsiones, tiene un alto contenido energético que facilita el ataque del reactivo.

4.2. Solución acuosa de bórax al 1 por 100.

Es el reactivo específico de la alita relativamente a la belita, pero también se acentúa el ataque del solvente (agua) sobre la cal libre, por lo que ésta también se evidencia. Ataca levemente el aluminato de la fase intersticial, dejando brillante el ferrito. Delimita los gránulos. Cuando la cantidad de cal libre en la muestra es considerable, se puede utilizar este reactivo con un tiempo de acción reducido (10-15 segundos) para evidenciarla específicamente.

4.3. Solución de SO₃H₂ al 1 por 100 en alcohol de 85 por 100.

Ataca al aluminato tricálcico dándole coloración castaña, tanto más oscura cuanto más prolongado sea el ataque. Sirve para desdoblar la fase intersticial en aluminato y aluminio-ferrito tetracálcico (figs. 15 y 16).

4.4. Agua destilada.

Ataca débilmente al aluminato e intensamente la cal libre.

4.5. Solución alcohólica de ácido oxálico al 10 por 100.

Es un reactivo que puede servir de forma diferente según el tiempo de ataque. Así, el primer constituyente atacado es la belita y, luego, la alita. Con un tiempo de unos 10 segundos se ponen en evidencia ambos silicatos. Con un tiempo mayor es atacada la alúmina de la fase intersticial ($t \approx 20$ segundos) y la fase férrica pierde su brillo, mientras que los silicatos quedan tan atacados que no permiten la observación de su estructura.

4.6. Alcalis en solución alcohólica (NaOH ó KOH).

Atacan, preferentemente, el aluminato de la fase intersticial, pero su empleo es raro, ya que se obtienen mejores resultados con el ácido sulfúrico.

4.7. Polisulfuro amónico.

Ataca y colorea la alita, pero no la belita cuando se encuentra por completo bajo la forma β , por lo que es un reactivo específico para una de las variedades alotrópicas de la belita.

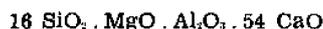
5

Observación microscópica

Dividiremos este párrafo en varias secciones para así esquematizar mejor las conclusiones a que se puede llegar de las observaciones. El método que nos parece más conveniente es el de estudiar cada uno de los constituyentes por separado.

5.1. Alita.

Estudios posteriores a los que llevaron a Le Chatelier a definir este constituyente como si fuese un silicato tricálcico puro, condujeron a una opinión discordante, principalmente por haberse observado anomalías ópticas y por la innegable presencia de una estructura de zonas en algunos cristales de alita. Los diagramas obtenidos por difracción de rayos X confirmaron la presencia de átomos "extraños", necesarios para explicar la estructura de la alita; son los átomos de Al ó Mg, combinados en sus respectivos óxidos. Resultados recientes dan a la alita la siguiente fórmula molecular:



correspondiente a una estructura monoclinica con:

$$a = 33,08 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 7,07 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 18,56 \text{ \AA} \quad ; \quad B = 94^\circ 10'$$

Indices de refracción:

$$\alpha = 1,7158 - 1,7197$$

$$\gamma = 1,7220 - 1,7238$$

Sin embargo, la actual tendencia de aplicar las teorías de orden-desorden y de resonancia, vuelve cada día menos aceptable la idea de que una estructura molecular fija se vaya repitiendo por todo el cristal.

Como se dijo antes, la alita aparece, generalmente, bajo la forma de cristales bien desarrollados, de contornos hexagonales o prismáticos (figs. 6, 8 y 10), nítidos cuando no hubo reacciones con la fase líquida durante el enfriamiento. Si esto sucede, se nota una corrosión más o menos intensa, y, dado el carácter básico de los cristales y el carácter anfótero de la fase líquida, debido a la presencia de la alúmina (figs. 4, 6, 10 y 14), el líquido se irá enriqueciendo de sílice y cal, hasta llegar a una sobresaturación tal que, al proseguir el enfriamiento, se originará una cristalización de belita secundaria (figs. 4 y 6).

El campo de estabilidad de la alita está entre 1.900° y 1.250° C; con un enfriamiento brusco a partir de esta temperatura, se obtiene alita en estado metaestable, pero, si el enfriamiento es prolongado, se descompondrá en belita y cal libre:



El aspecto más corriente de esta reacción, en la observación microscópica, es de un grano manteniendo los contornos primitivos, pero moteado con puntos de cal, que se pueden evidenciar con agua destilada, por ejemplo.

Un clínker de composición normal mantenido durante un tiempo bastante prolongado a alta temperatura, o sea, sufriendo un reconocimiento a la temperatura de formación de la alita, aumenta el tamaño de los gránulos de este constituyente a expensas de la fase líquida. En las figuras 14 y 15 se advierten indicios de una cocción prolongada.

Si una vez formada la alita se enfría el clínker bruscamente, tal como sucede en la fabricación de cemento blanco, los cristales quedarán sujetos a sobretensiones imposibles de compensar por su elasticidad o plasticidad, de donde resultan fracturas irregulares fácilmente observables (figuras 10 y 17).

5.2. Belita.

Después de la alita, este constituyente es el más importante en el clínker de cemento portland. Cuantitativamente está en menor proporción que la alita, pero, en determinados casos, puede igualar o superar a este constituyente.

Admitía Le Chatelier que estaba formada por $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$, pero ya Tornebohm discordaba al darle la composición $(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}) + (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO})$, de composición indefinida por consentir soluciones de sustitución; así, cuando las materias primas son ricas en álcalis, se encuentra una belita que corresponde a la fórmula $12\text{SiO}_2 \cdot 23\text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O}$. Cuando consiste en silicato bicálcico puro tiene el punto de fusión a 2.130° C.

Según la temperatura a que se mantenga, la belita se puede presentar bajo cuatro formas alotrópicas diferentes, bien definidas por Bredig (cuadro II). El paso de una a otra forma tiene lugar a temperaturas diferentes, según sea por calentamiento o por enfriamiento, por los fenómenos bien conocidos de recalentamiento o sobreenfriamiento necesarios para la aparición de la entalpía libre suficiente para vencer la resistencia a la transformación, función de las diferentes entalpías libres de las dos formas y de la resistencia a la difusión a cada temperatura.

CUADRO II.—La fase silicato bicálcico.

	Campo de estabilidad		Peso específico	Molécula	Propiedades ópticas
	Enfriamiento	Calentamiento			
$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ α (Nagelschmidtit)	> 1.447° C	> 1.447° C	3,035	Trigonal: $a = 5,45$ $c = 7,1 \text{ \AA}$	Biaxial positiva: $\alpha = 1.652-1.682$ $\gamma = 1.661-1.693$
$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ α' (Bredigita)	1.447-705° C	830-1.447° C	3,40	Ortorrónica: $a = 10,93$ $b = 18,41$ $c = 6,75 \text{ \AA}$	Biaxial positiva: $\alpha = 1.693$ $\gamma = 1.701$
$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ β (Larnita)	705° C		3,28	Monoclínica: $a = 5,48$ $b = 6,76$ $c = 8,28 \text{ \AA}$	Biaxial positiva: $\alpha = 1.707$ $\beta = 1.715$ $\gamma = 1.730$
$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ γ	525° C	— 830° C	2,97	Ortorrónica: $a = 5,06$ $b = 11,28$ $c = 6,78 \text{ \AA}$	Biaxial negativa: $\alpha = 1.640$ $\beta = 1.645$ $\gamma = 1.654$

Dada la elevada temperatura de estabilidad de la forma α es fácil comprender la dificultad en obtenerla; aún con un enfriamiento muy rápido necesita la presencia de aditivos estabilizadores como Na_2O y Al_2O_3 .

A la forma γ le fueron inicialmente negadas propiedades hidráulicas. Su presencia es causante de la pulverización espontánea de los cristales de belita debido a la diferencia de pesos específicos entre las formas β y γ (0,31), de aquí que se evite el enfriamiento lento del clínker.

Por exclusión de partes, concluiremos que, como realmente sucede, las formas α' y β son las más frecuentes en el cemento portland. La forma α' cristaliza en el sistema rómbico y se presenta, en general, en cristales de sección redondeada. En la superficie es frecuente observar dos series de estrias, de explicación dudosa, pues si admitimos que las líneas más claras corresponden a la forma β , tendremos que el estriado será consecuencia de la reacción alotrópica; pero también se ha emitido la hipótesis de que las agujas oscuras, principalmente cuando presentan un aspecto punteado (figs. 5 y 11), son el resultado de la segregación de sustancias inicialmente en solución en la forma α , luego las líneas blancas (β) irán creciendo a costa de las negras, reduciendo éstas a pequeños glóbulos si el tiempo de permanencia a la temperatura de reacción fuera suficiente. De conformidad con el porcentaje de las áreas correspondientes a las estrias blancas y a las estrias negras será posible evaluar el grado de transformación y, por consecuencia, la velocidad de enfriamiento. Una cocción prolongada puede favorecer, también, la aparición de líneas de segregación irregulares (figs. 10 y 12), llegando hasta la forma llamada "dedo de guante" (figs. 14 y 16), resultado de la completa segregación de las sustancias disueltas, además de una reacción de disolución con la fase líquida. Bajo este último aspecto es casi inexistente la germinación polisintética, mostrando puntuaciones negras. Señalamos anteriormente el hecho de la aparición de cristales secundarios de belita resultantes de la disolución de la alita en la fase líquida; esta belita cristaliza en pequeñas puntillaciones que crecen longitudinalmente con un aspecto levemente prismático, pero muy apartado del característicamente redondeado de la belita y, de otra parte, muy semejante al "dedo de guante". Esto nos puede llevar a admitir que esta última forma pueda tener precisamente origen en una recristalización de una alita anterior en una belita secundaria.

Otro hecho interesante observado es la coexistencia en un solo cristal de la alita y la belita (figura 13). La explicación del hecho dependerá de cada caso particular; pero si, por ejemplo, tuviéramos un campo de belita en el centro de un cristal de alita, cuyo contorno es, sin embargo, belítico, podemos admitir que inicialmente se formó un cristal de belita durante las reacciones en estado sólido a la entrada de la zona de cocción, siendo dificultado su crecimiento por verse posteriormente envuelto, ya en las reacciones con fase líquida, por un medio más rico en cal y, por lo tanto, propenso a la formación de alita. La presencia de estrias en la inclusión de belita nos indica que, inicialmente, estaba en la forma α , dándose más tarde la inversión para la forma α' , que—como sabemos—admite menos soluciones sólidas en su seno.

5.3. Fase intersticial.

El ligante entre los diferentes cristales de alita y belita fue inicialmente clasificado como un componente mineral bien definido, la celita; posteriormente, sin embargo, se abandonó este concepto por comprobarse que estaba formado por dos constituyentes principales: el aluminato tricálcico (AC₃) y el alúmino-ferrito tetracálcico (AFC₄).

Es en la fase intersticial donde se quedan en solución sólida la mayor parte de los componentes extraños, y de aquí que su composición no sea la que corresponde al caso de equilibrio. Tiene su origen en la fase líquida presente en la zona de cocción y es fácil de imaginar que, cuando la velocidad de enfriamiento permite a sus componentes adquirir una estructura cristalina, verá sus formas limitadas por los cristales ya formados de silicatos. Cuando la velocidad de enfriamiento es tan rápida que la fase líquida solidifica metaestablemente, no será correcto clasificarla como siendo un "vidrio".

Se considera nulo el poder hidráulico de la fase férrica y el de la fase aluminato apenas es sensible en los primeros días después de la preparación de la pasta cementicia y tan sólo en el caso del clínker estar templado.

5.3.1. Aluminato. Se le conoce, generalmente, con el nombre de *fase intersticial oscura* por su menor poder reflector y mayor reactividad con los ácidos, razón por la cual toma una coloración más oscura, gris con ClH (fig. 2) y negra con SO₃H₂ (figs. 5, 6, 14, 15 y 16). Cristalizando entre los silicatos ya formados presenta, generalmente, formas irregulares; pero si el campo y la velocidad de enfriamiento lo permiten, cristaliza en prismas rectangulares (figs. 15 y 16). Esta es una

característica prácticamente específica, que nos permitirá concluir sobre el sistema de enfriamiento existente en el horno donde se obtuvo el clinker observado, recordando que un enfriador de parrilla con ventilación forzada provoca un gradiente de temperatura mayor que un enfriador rotativo, planetario o no, con circulación natural de aire.

Cuando las materias primas son ricas en álcalis y el enfriamiento es suficientemente lento, el aluminato cristaliza en largos cristales aciculares característicos. Por tratarse de una anomalía se identificó esta forma como siendo un compuesto diferente $A_2C_2Na_2$, pero, posteriormente, se comprobó que se trataba realmente del aluminato tricálcico.

De acuerdo con afirmaciones anteriores, tendremos que la presencia de la fase intersticial bajo la forma vítrea estará acompañada de la existencia de cristales de alita con contornos bien definidos.

5.3.2. Alúmino-ferrito tetracálcico. Es en este constituyente donde se encuentra la totalidad del hierro, tanto si entró combinado con las materias primas como si fue agregado como fundente (cenizas de piritita, p. e.), pues el hierro sólo puede aparecer libre, en pequeños nódulos en el interior de los gránulos de clinker, cuando la cocción se ha efectuado en una atmósfera fuertemente reductora. La fase férrica presente en el clinker de cemento portland es, generalmente, el alúmino-ferrito tetracálcico (brownmillerita), término medio de una serie de soluciones sólidas de aluminato en ferrito cálcico, siendo FC₂ y A₂FC₂ los términos extremos. De conformidad con el módulo de fundentes (A/F) se admiten mayores o menores porcentajes de otros términos sin ser el AFC₂, si bien éste es siempre el que predomina.

Dada la composición de las materias primas, este componente no estará presente en el clinker para cemento portland blanco (fig. 6). Los inevitables vestigios de hierro están imposibilitados de cristalizar bajo la forma de ferrito si se somete el clinker a un temple enérgico a la salida de la zona de cocción, con lo que se mantiene en solución sólida metaestable.

Su estructura es complementaria de las anteriores, así tanto puede aparecernos de forma irregular rellenando los intervalos entre los silicatos, como de aspecto cristalino, con tendencia para la forma prismática (figs. 15 y 16).

5.4. Componentes accidentales.

5.4.1. Cal libre. Reconocida como casi inevitable su presencia en el clinker, sea por deficiencias en la molienda o en la homogeneización de las materias primas, sea por cocción defectuosa o por otras causas, se trata en todo caso de óxido cálcico que no se combinó durante su paso por el horno. Es invariablemente indeseable para los cementeros, puesto que, si innegablemente posee propiedades hidráulicas, sufre infelizmente un conocidísimo aumento de volumen al hidratarse que causa no pocas preocupaciones al fabricante. Por esta razón es de interés primordial la identificación de su presencia en la rutina laboratorial del control del horno, y, si son universalmente utilizados los procedimientos de la química analítica, creemos que no son de despreciar las grandes posibilidades que ofrece la observación con un microscopio de reflexión de pequeñas dimensiones sin platina integradora.

La cal libre puede presentarse bajo dos aspectos diferentes según sea su origen. La cal libre primaria se presenta bajo la forma de granos redondeados (figs. 7, 9 y 19), con diámetro del orden de unas centésimas de milímetro. Resulta de una eventual sobredosificación en carbonatos del crudo. Entonces, aun después de una cocción prolongada, se encuentran los gránulos diseminados. Cuando la cocción es insuficiente también nos aparecerá cal libre, resultado del CO₂Ca que, si bien descarbonató, no llegó a reaccionar con la sílice por falta de oportunidad, apareciendo simultáneamente gránulos de sílice (cuarzo) en la muestra. Las deficiencias en la molienda o en la homogeneización conducen a la aparición de colonias de nódulos de cal libre; estas condiciones pueden ser parcialmente corregidas cuando la composición potencial de la materia prima es la correcta, por medio de una cocción prolongada, que facilitará la difusión de los óxidos.

La cal libre secundaria, conocida también por *cal aérea*, es el resultado de la descomposición de la alita cuando se da una permanencia prolongada del clinker a una temperatura próxima de los 1.250° C. Aparece como pequeñas inclusiones, del orden de la micra, diseminadas por el cristal de alita y en mayor proporción por los contornos, ya que allí, por haber una mayor concentración de energía libre, fue más acentuada la reacción de descomposición (fig. 4).

Los reactivos generalmente más indicados para evidenciar la cal libre son la mezcla alcohol-agua (fig. 9), el agua destilada y la solución de bórax (fig. 19); pero no queremos dejar de señalar que basta un buen pulimento de la muestra para revelar los gránulos de cal libre primaria, que se presentan muy brillantes (fig. 7).

5.4.2. Magnesita libre. El empleo de calizas dolomíticas como materia prima para la fabricación de clínker de cemento portland, introduce el magnesio como nuevo elemento en la mezcla reactiva. Dadas sus propiedades químicas y sus dimensiones atómicas muy semejantes a las del calcio (recordemos que ambos están en el mismo grupo de la clasificación periódica de los elementos), es fácil admitir que un pequeño tanto por ciento de MgO en el crudo será difícil de observar microscópicamente, pues da soluciones sólidas de sustitución en los silicatos o permanece en el vidrio si el enfriamiento del clínker es rápido. De la comparación entre los resultados del análisis químico y del recuento microscópico, por medio de la platina integradora, se llegó a la conclusión de que, aproximadamente, 1 por 100 de MgO permanece en solución sólida.

Cuando cristaliza individualmente lo efectúa bajo la forma de periclasa (MgO), mineral cúbico que presenta pequeños cristales de contorno generalmente cuadrangular (0,1,1) o triangular (1,1,1) y gran dureza. Precisamente debido a su dureza es por lo que se puede identificar fácilmente, pues con la muestra pulida y sin ataque es observable por su gran brillo y la diferencia de nivel en relación al plano de la muestra. Estos cristales aparecen siempre en el seno de la fase intersticial, por ser el último componente a cristalizar, lo que hace que, si se somete el clínker a un temple muy violento, cristalice en pequeños cristales submicroscópicos y, desde luego, inobservables.

5.4.3. Sulfatos. Cuando el tiempo de permanencia del clínker en la zona de cocción es muy prolongado, tal es el caso de los ladrillos refractarios preparados con clínker de cemento, bolas o anillos accidentalmente formados durante el proceso de la cocción, hay una absorción del anhídrido sulfuroso resultante de la combustión del carbón o de los aceites pesados usados para el calentamiento del horno, reaccionando con la cal libre primaria o secundaria del clínker, obteniéndose, en presencia de oxígeno, cristales prismáticos de sulfato cálcico, que se pueden evidenciar microscópicamente con un ataque por ClH, resultando blancos debido a su inatacabilidad.

5.4.4. Sulfuros. Los sulfuros son prácticamente inexistentes en los clínteres normales de los hornos rotativos, pero pueden encontrarse en los clínteres de hornos verticales. Sin embargo, es un hecho su presencia anormal, lo que se puede explicar por dos mecanismos: por la existencia en el horno rotativo de una zona comprendida entre las zonas de descarbonatación y de cocción, donde el sulfato cálcico eventualmente presente en el crudo se descompone con liberación de SO₂, el cual es arrastrado por los humos, reaccionando luego con la cal procedente de la descarbonatación de la caliza, regenerando el sulfato:



Existe así un proceso cíclico de este compuesto en esta zona y, si por una incidencia en la marcha del horno, algún sulfato consiguiera pasar a la zona de cocción sin descomponerse, pudiendo reaccionar con el combustible para dar lugar a sulfuro:



6

Dureza de los constituyentes

Una de las primeras anotaciones interesantes que se hacen al observar una preparación microscópica obtenida a partir de un cemento, o de un clínker molido, es que la fractura se da más frecuentemente *transcristalinamente* para la alita e *intercristalinamente* para la belita, mejor dicho, la alita se quiebra por la mitad del gránulo, pero la belita es menos frágil que la fase intersticial, por lo que se fragmenta por fractura de esta última (figs. 5, 10, 11, 12 y 13).

Como sea que las operaciones de la molienda son las económicamente más dispendiosas en la industria del cemento, creemos que sería de gran interés el estudio de la dureza de los componentes del clínker mediante un microdurómetro adaptable al microscopio, lo cual, sin embargo, se sale de los límites del presente trabajo.



Fig. 2. Para poder determinar el tiempo de exposición necesario para la conveniente impresión de la placa fotográfica, que será función de la reflectividad de la muestra, se hizo una exposición con desplazamientos progresivos de la lámina metálica que cubre la placa.



Fig. 3. CLINKER PARA CEMENTO BLANCO.—Grano con cristales de alita de bordes bastante bien definidos, mostrando algunas corrosiones; fase intersticial abundante y grandes granos de cal libre. Corresponde a una zona de sobresaturación de cal, pues los compuestos adyacentes a la cal libre son los más ricos en cal que se encuentran en el clinker (SC_2 y AG_2).

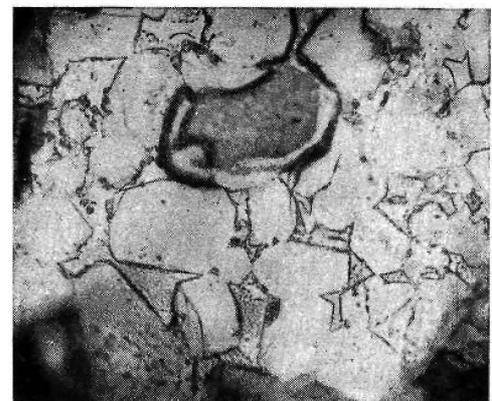


Fig. 4. CLINKER PARA CEMENTO BLANCO.—Zona completamente alítica, de cristales bien desarrollados y contornos poligonales, de bordes irregulares debido a la descomposición de la alita en belita y cal libre secundaria, resultado de una permanencia prolongada a alta temperatura, pasada la zona de cocción. Nótese cristales pequeños de belita recristalizados de la fase líquida. El aluminato separa completamente los cristales de silicatos. El gránulo desenfocado es óxido crómico, vestigios del pulimento difíciles de eliminar.

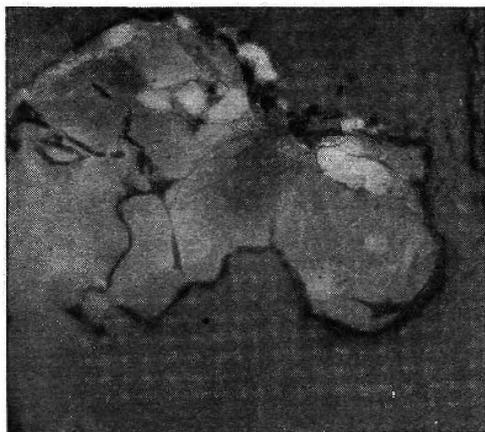


Fig. 5. CLINKER PARA CEMENTO BLANCO.—Fragmento de clinker completamente belítico y con poca fase intersticial; la belita continúa hacia un campo alítico. Se notan las estrias marcadas por puntuaciones, lo que corresponde a un progreso considerable de la inversión $\alpha' \rightarrow \beta$, agrupándose en pequeños nódulos los óxidos disueltos en α' . Son síntomas de una cocción lenta para este clinker.

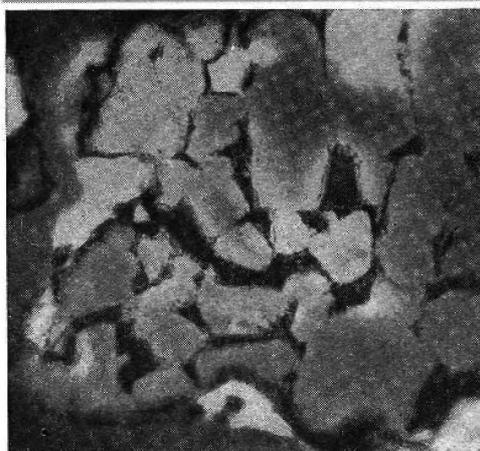


Fig. 6. CLINKER PARA CEMENTO BLANCO.—No es observable la presencia de ferrito en la fase intersticial, como era de esperar. Los silicatos están, generalmente, bien cristalizados, notándose la presencia de bastante fase intersticial y la cristalización incipiente, en esta última, de belita resultante de la descomposición de la alita. Es notable la disposición de estos cristales de belita, tanto en esta fotografía como en la número 3, pues nos llevan a admitir una orientación y una ordenación.

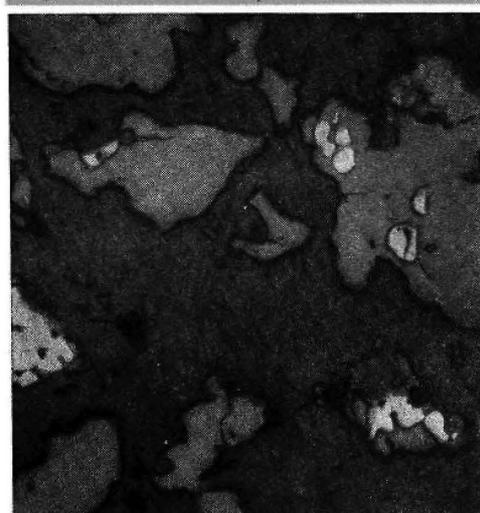


Fig. 7. CLINKER PARA CEMENTO BLANCO.—La observación visual de la muestra, que presenta gránulos de cal libre formando pequeños aglomerados en el seno del clinker, nos lleva a pensar antes en la existencia de una sobresaturación de cal que en posibles deficiencias, menos importantes, de molienda o de homogeneización.

Fig. 8. CLINKER PARA CEMENTO PORTLAND NORMAL. Nótase una zona predominantemente belítica. Bastante fase intersticial. Cristalización más desarrollada de la alita, pero bastante regular, dentro de los límites normales. Se puede admitir que el clinker sufrió un paso muy rápido de la zona de cocción a la de enfriamiento, dado que no se presentan síntomas cualesquiera de recalentamiento o de prolongada permanencia a altas temperaturas.

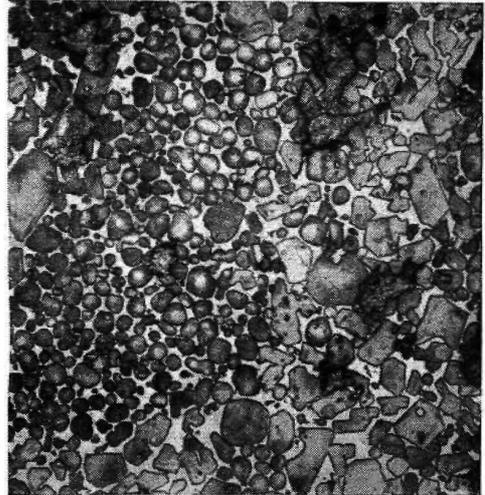


Fig. 9. CLINKER PARA CEMENTO BLANCO.—Comentario idéntico al de la figura 7, siendo de notar el ataque bien definido por el reactivo utilizado.

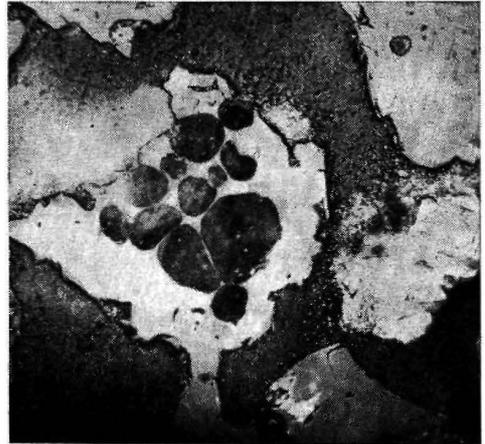


Fig. 10. CLINKER PARA CEMENTO BLANCO.—La placa está algo desenfocada, pero se notan perfectamente las fracturas sufridas por la alita y principalmente por la belita al templar el clinker. Los granos se presentan bien desarrollados, teniendo la alita los bordes corroídos. La fase intersticial es abundante. Como notable, señalaremos la existencia en un gránulo de alita de una aureola, probablemente de la descomposición de la alita a partir de un punto conteniendo una impureza cualquiera, o de un alto contenido energético que le confirió gran inestabilidad, comparable a la de los límites del gránulo.



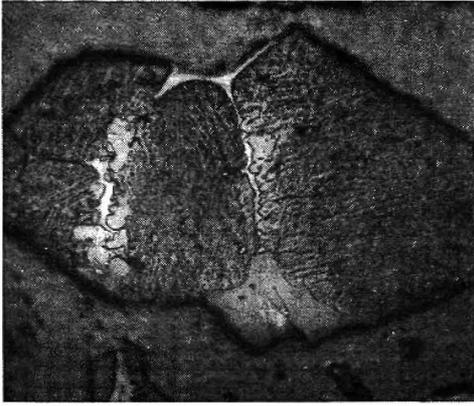


Fig. 11. CLINKER PARA CEMENTO BLANCO.—Fragmento de clinker predominantemente belítico. La belita presenta nítidas direcciones de inversión, pero con la sustitución de las estrias continuas por un puntillado, lo que ya mostramos en la figura 5. La fase intersticial es poco abundante. En algunos puntos de la periferia se notan zonas alíticas, posiblemente resultado de la difusión de cal existente en exceso de fase intersticial, cuando el crecimiento del grano. En la parte inferior de la fotografía se ven perfectamente dos granos de belita soldados por un grano de alita, de formación anterior.



Fig. 12. CLINKER PARA CEMENTO BLANCO.—Zona belítica, donde aún son visibles las direcciones de germinación, pero que, por una muy avanzada segregación de óxidos, la belita aparece muy hendida. Se ve bastante fase intersticial. La placa está muy desenfocada.

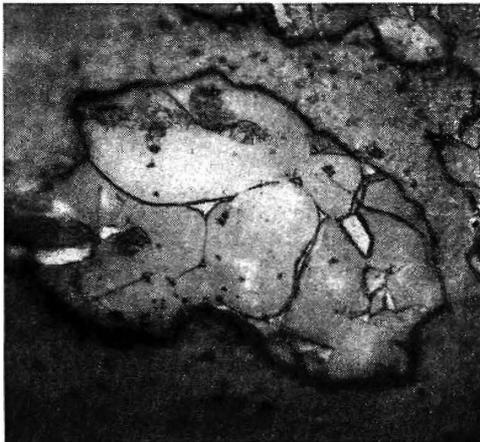
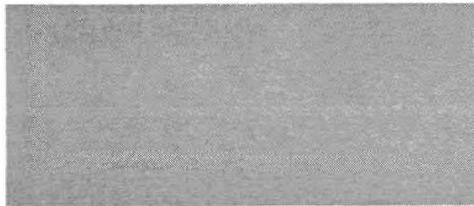


Fig. 13. CLINKER PARA CEMENTO BLANCO.—Belita transformada en alita, conservando aún los contornos redondeados primitivos y algunos núcleos de belita, donde se notan las estrias de inversión. La alita sufrió posteriormente una nueva descomposición en belita y cal libre, como es perceptible por la corrosión en los límites del grano. Es de señalar la pequeña cantidad de fase intersticial presente.

Fig. 14. CLINKER PARA CEMENTO PORTLAND NORMAL. Redisolución de la belita en la fase líquida, tomando en algunos puntos el aspecto de «dedo de guante». Fase intersticial abundante. Resultado de una cocción excesivamente prolongada.

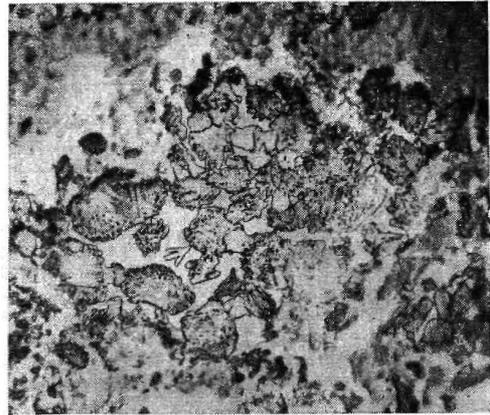


Fig. 15. CLINKER PARA CEMENTO PORTLAND NORMAL. Distribución de ferritos y aluminatos (oscuros) en la fase intersticial, pareciendo equilibradas las proporciones relativas. Se notan los silicatos bien desarrollados, con una preponderancia de la alita y con cristales bien separados por la fase intersticial.

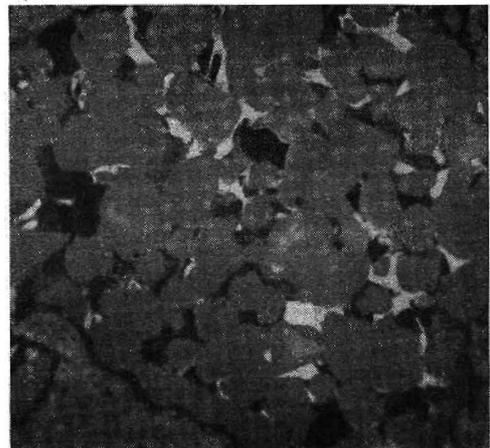
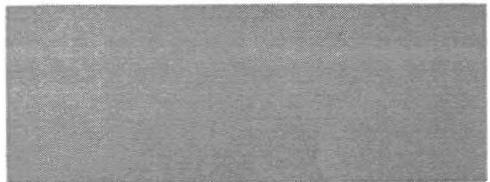


Fig. 16. CLINKER PARA CEMENTO PORTLAND NORMAL. Aluminato con tendencia a cristalizar prismáticamente. Redisolución de algunos granos de belita y recristalización de ésta en pequeños cristales en el seno del aluminato. Buena distribución de la alita y la belita en cristales primarios bien formados, pero mostrando una cocción excesiva. La placa está ligeramente desenfocada.



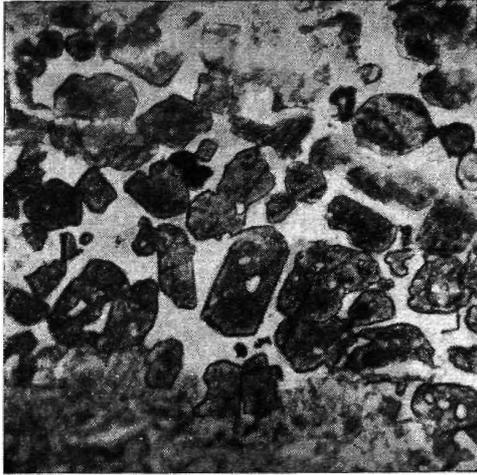


Fig. 17. CLINKER PARA CEMENTO PORTLAND NORMAL. Fase intersticial anormalmente abundante y cristales irregularmente formados, presentando una incipiente coalescencia. En el ángulo inferior izquierdo se nota un grupo de gránulos de cal libre primaria.

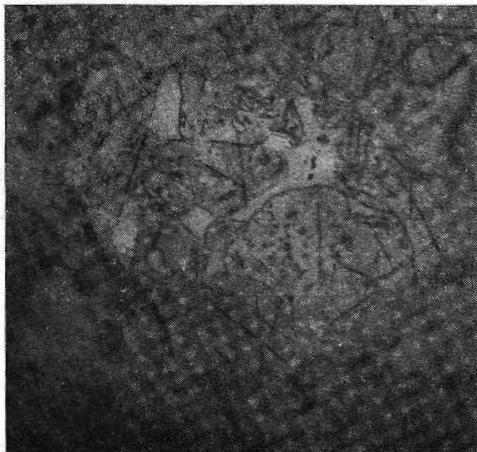
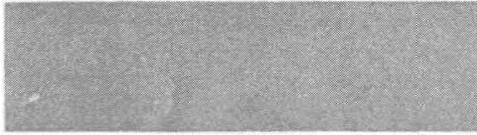


Fig. 18. CLINKER PARA CEMENTO BLANCO.—Superficie rayada, común en los ataques por ácido bórico. Granos de alita bien formados y con avanzada coalescencia, dejando entre si campos de aluminato.

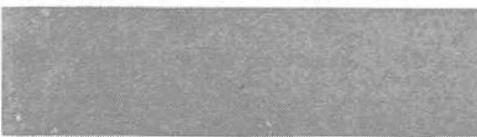


Fig. 19. CLINKER PARA CEMENTO BLANCO.—Aspecto de la cal libre por efecto del ataque por la solución de bórax.

8 Microscopios

Trabajamos en el L. N. E. C. con dos microscopios metalográficos, ya que, como dijimos al principio, es el método de observación metalográfica que se aplica al clínker. El microscopio modelo Metatest, de la casa Reichert, con lámpara Lux TB para iluminación por reflexión, proporcionando una ampliación máxima de 512 x, disponiendo de un juego de oculares y objetivos, es un modelo de gran utilidad para una rápida observación de laboratorio, apropiado para el control de la marcha de una fábrica de cementos. Este modelo no permite obtener fotografías.

El microscopio universal "ME F", también de Reichert, ya posee cámara fotográfica, con un poder de ampliación que llega a 2.000 x. Posee filtros azul, verde, amarillo y negro, pudiendo funcionar por reflexión o por transparencia. Tiene posibilidad de adaptación de varios aparatos complementarios como son un polarizador y un microdurómetro, entre otros.

Bibliografía

- (1) LEA, F. M.: *Química del cemento y del hormigón*. Edición revisada. Edward Arnold, Edit. Madrid, 1960.
- (2) SANTARELLI, L.: *Elementos de química del cemento*. Tamburini, Milano, 1960.
- (3) CORONAS, J. M.: *Técnicas aplicadas a la investigación del cemento*. I. E. T. c. c., Madrid, octubre 1950.
- (4) FÓSTER CASAS, J. M.: *Técnicas y procedimientos petrográficos*. I. E. T. c. c., Madrid, octubre 1950.
- (5) TAVASCI, B.: *Observación microscópica del clínker con luz reflejada*. I. E. T. c. c., Madrid, octubre 1950.
- (6) PADILLA, E.: *Alteraciones en la estructura mineralógica del clínker sometido a un recocido prolongado*. Industria Italiana del Cemento, octubre 1959.
- (7) TAVASCI, B., y CERESETO, A.: *Sobre la determinación cuantitativa y cualitativa de la cal libre en el cemento portland*. La Chimica e l'Industria, septiembre 1942.
- (8) ALEGRE, R., y TERRIER, P.: *La microscopia del clínker*. Revue des Matériaux de Construction, junio 1957.
- (9) PRATAS, M.: *Estudio microscópico de clínkeres y cementos nacionales*. L. N. E. C., Lisboa, marzo 1955.
- (10) HELLER, L., y TAYLOR, M. F. W.: *Datos cristalográficos de los silicatos de calcio*. Department of Scientific and Industrial Research, Londres, 1956.
- (11) TROJER, F.: *Conclusiones sobre el examen microscópico de diversos tipos de clínker de cemento portland*. Zement-Kalk-Gips, septiembre 1953.
- (12) SMITH, D. K., MAJUMDAR, A. J., y ORDWAY, F.: *Revisión del polimorfismo del silicato bicálcico*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 44, núm. 8, agosto 1961.