

Microscopía electrónica del clínker por la técnica de réplicas

P. KITTL (*), P. LYON (*) y X. FUHRER (*)

RESUMEN

Usando la técnica de réplicas y su observación posterior con un microscopio electrónico, se muestran los efectos de varios ataques sobre un clínker de enfriamiento rápido y otro lento. Se discuten las observaciones realizadas y se muestran los resultados de varios ataques. Se hace notar la gran precisión con que se pueden observar los detalles estructurales con este método y, por lo tanto, la exactitud con que se puede clasificar un clínker.

INTRODUCCION

En la actualidad la microscopía óptica del clínker está prácticamente terminada y no sólo en lo que respecta a la determinación de fases, sino en muchos otros detalles (1) (2). Poco trabajo ha sido realizado, sin embargo, en microscopía electrónica del clínker. Por ejemplo, Brunner (3) comprobó, mediante diferentes ataques, que se podían distinguir fácilmente las diferentes fases y estudiar algunos detalles interesantes. Trojer (4) con un uso restringido de la microscopía electrónica encontró una mezcla de $(C_2S)_{II}$ y $(C_2S)_I$ en un mismo grano.

Era interesante, entonces, reiniciar estos estudios para observar el alcance de los aportes que esta técnica podría dar al conocimiento del clínker.

(*) Instituto de Investigaciones y Ensayos de Materiales (IDIEM), Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, Laboratorio de Microscopía Electrónica.
Casilla N.º 1420, Santiago, CHILE.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras que se usaron fueron de dos tipos extremos, una muestra de clínker normal español enfriado bastante rápidamente, y una muestra de un clínker preparada ad hoc en la planta experimental del IDIEM (Cerrillos) y enfriado muy lentamente. No tiene, para los objetivos del presente trabajo, mayor importancia dar su composición química o potencial con detalle y precisión.

Las muestras fueron incluidas en un plástico y desgastadas con lija y agua. Terminado el pulido con alúmina de un tamaño medio de $0,30 \mu$.

El clínker español fue atacado con los siguientes reactivos:

1. Nital modificado:

0,25 % de HNO_3 ,

75,00 % de etanol,

24,75 % de H_2O .

El tiempo de ataque varió entre 1 y 10 s.

2. Hidratación y ataque posterior: Agua destilada, durante 1 a 5 s, seguido de un ataque con Nital modificado, durante 1 a 2 s.
3. Según Brunner: OHK al 10 %, seguido por un ataque de HNO_3 al 1 % en H_2O . Tiempo de ataque entre 1 y 10 s.

El clínker de Cerrillos fue atacado con los siguientes reactivos:

1. Nital modificado.
2. Hidratación y ataque como en el caso del clínker español.
3. HCl al 0,5 % en etanol durante 1 a 5 s.

El ataque con agua y Nital se realizó con el fin de hacer un estudio sobre la hidratación de las interfases; el primer ataque para la hidratación y el segundo para eliminar el gel de tobermorita que produce el primero.

La característica principal del Nital es que ataca a todos los componentes mineralógicos del clínker. En el caso del HCl el ataque con este reactivo permite observar detalles muy finos en la estructura de los silicatos y distinguir con claridad las fases intersticiales (C_3A y C_4AF) (2).

Con el ataque con OHK- HNO_3 se puede diferenciar el C_3A del C_4AF , observándose una estructura fina en el C_3A , según Brunner (3).

La preparación de las réplicas se efectuó de la siguiente manera: Sobre la muestra atacada se imprimió el triafol. Sobre el triafol se evaporó Cr a 20°C y carbón a 90°C en una evaporadora Siemens. La película de cromo-carbón se cubrió con parafina y se disolvió el triafol en acetona. La parafina se disolvió con tolueno y se montó la película en parrillas. La observación se hizo en un microscopio Philips.

RESULTADOS

Debemos recordar que con esta técnica lo que se observa es el relieve superficial producido por el ataque (5) y es por esa observación como deben identificarse las fases. Esto último no es muy difícil tomando como patrón la morfología conocida de la microscopía óptica (1) y (2). Por ejemplo, en la figura 1 hay una vista general de un clínker con bajo aumento; se identifican fácilmente el C_3S y el material intersticial. Es conveniente en general, en todos los casos, comenzar la observación con los aumentos mínimos que permite el microscopio electrónico y luego aumentar, hasta que convenga, las zonas interesantes. Estos aumentos mínimos coinciden, prácticamente, con los del microscopio óptico ($\sim 1.000 X$). Como observación general podemos afirmar que cualquiera de los ataques mencionados en este trabajo da resultados similares. Para presentar los resultados obtenidos conviene separar las observaciones en los dos grandes grupos señalados al principio, o sea, clínker enfriado bastante rápido —clínker español— y clínker enfriado lentamente —clínker de Cerrillos—.

Clínker español

Como es fácil ver en la figura 1, hay frecuentes fisuras en los granos de C_3S , y el material intersticial, cuando están presentes las dos fases vítreas, presenta un aspecto de fases mezcladas y mal formadas que podemos clasificar como en estado amorfo. Pese a que el enfriamiento ha sido rápido, sin embargo, los bordes de algunos granos presentan indicios de corrosión, aunque no hay formación de C_2S secundario. En el caso de C_2S se encuentra el tipo $(C_2S)_I$ (ver figura 2), lo cual significa que la temperatura sobrepasó los $1.440^\circ C$. Con mayores aumentos la fase vítrea, en estado amorfo, se puede observar muy bien, como es el caso de la figura 3, en el que las zonas lisas son C_4AF y las rugosas C_3A , según Brunner. Por otra parte, esto es fácil de comprobar porque las zonas lisas deben ser altamente reflectantes, siendo lo contrario las rugosas. Un efecto sumamente interesante, que se observa en la figura 4, es el de que las fases al crecer en el fundente no lo hacen, probablemente, en forma uniforme sino en forma discontinua; este efecto ha sido detectado en recristalización de metales (6). Así, el borde horizontal que aparece en la figura 4, y que separa el C_3S de la fase vítrea, presenta una serie de líneas paralelas, cuatro, que son depresiones. Es muy probable que la interfase, sólido-líquido, se haya detenido brevemente en esas depresiones, recolectando allí impurezas de la fase líquida y dejándolas luego atrás cuando continúa creciendo. Esas impurezas son las que han reaccionado con el posterior ataque produciendo los desniveles.

Por otra parte, como observación general, podemos afirmar que lo mismo que ocurre en los metales, las interfases son más atacadas que las fases, debido a que tienen mayor energía interna y son más reactivas. Esto se nota en todas las fotografías presentadas.

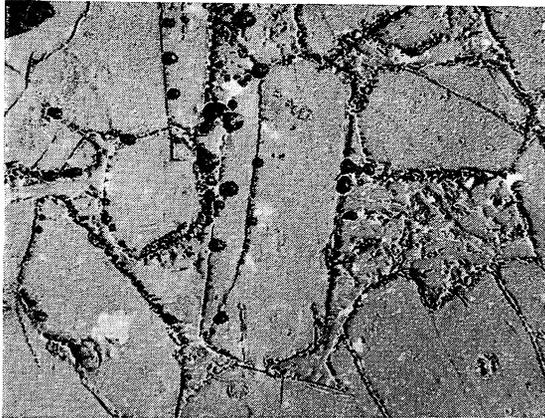


Fig. 1.—Clínker español: Ataque con H_2O durante 5 s, seguido de un ataque con Nital modificado 1 s. Granos de C_3S ligeramente corroídos, matriz vítrea con fases muy poco definidas (amorfas). Los granos de C_3S presentan fisuras por enfriamiento rápido.
1.680 X.

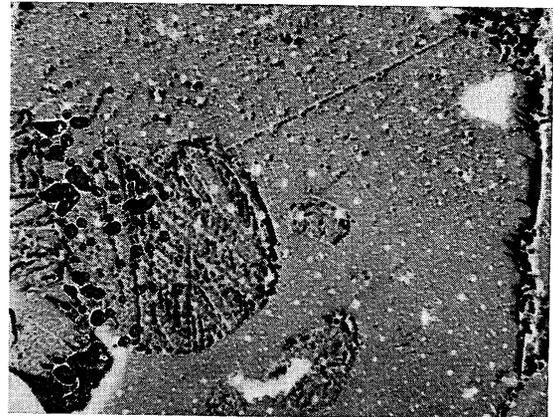


Fig. 2.—Clínker español: Ataque como figura anterior. Grano de $(C_2S)_I$ en matriz vítrea.
4.200 X.

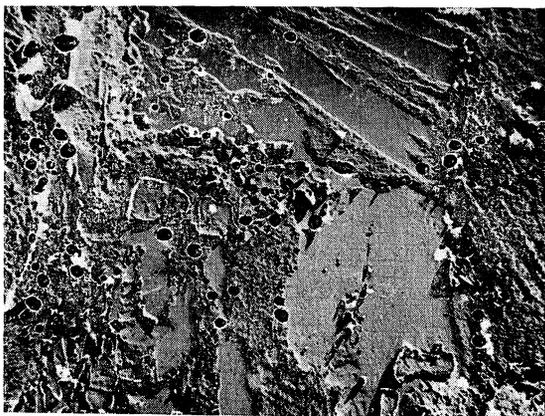


Fig. 3.—Clínker español: Ataque con Nital modificado durante 10 s. Matriz vítrea en estado cuasi amorfo. Las zonas lisas son C_4AF y las rugosas C_3A . Los bordes irregulares de las interfaces indican el enfriamiento rápido.
3.833 X.

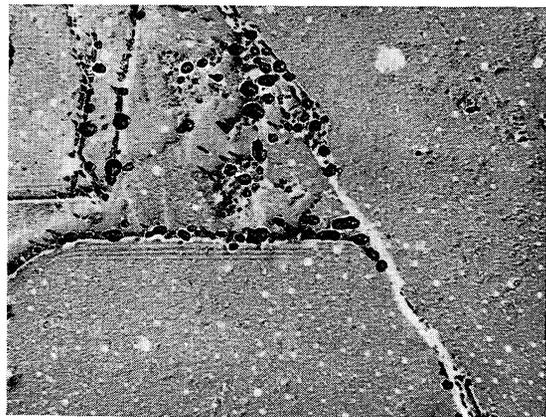


Fig. 4.—Clínker español: Ataque lo mismo que figura 1. Granos de C_3S . La zona media es la fase vítrea en estado amorfo. Nótese en el borde horizontal del C_3S cómo el crecimiento discontinuo del borde de grano ha quedado marcado.
4.640 X.

Clínker de Cerrillos

En la figura 5 se destacan varios granos de C_2S de tipo primario. Estos granos son casi todos del tipo $(C_2S)_{II}$ en una matriz de C_4AF . En general, los bordes presentan mucho ataque.

En la figura 6 hay tres granos de C_3S en avanzado estado de descomposición; puede observarse claramente en el extremo inferior del grano superior un subgrano de $(C_2S)_{II}$. Esto corresponde claramente a un proceso de enfriamiento lento.

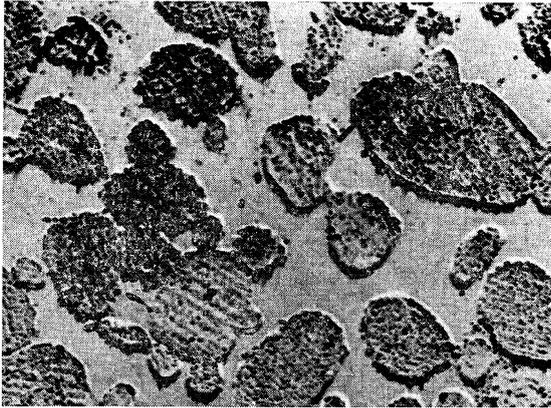


Fig. 5.—Clinker de Cerrillos: Ataque con HCl 0,5 % en etanol durante 5 s. Granos de $(C_2S)_{II}$ y $(C_2S)_{III}$ en una matriz de C_4AF . 2.936 X.



Fig. 6.—Clinker de Cerrillos: Ataque con 24,75 % H_2O , 0,25 % HNO_3 y 75 % etanol. Granos de C_3S corroídos y transformándose en C_2S . Obsérvase bien, el subgrano redondeado del extremo inferior del grano superior es ya $(C_2S)_{II}$ y se le distingue por el estriado. 3.943 X.

En las figuras 7 y 8 se ven familias de C_2S secundario, producto de la descomposición total de granos de C_3S . En la figura 7 estos granos de C_2S se han reagrupado para formar el típico C_2S ameboide (2). La descomposición del C_3S se debe haber producido por la reacción entre el C_3S y el C_5A_3 , formándose así una matriz constituida por una mezcla de C_3A y C_4AF . Esto aparece confirmado por la presencia de gran cantidad de C_2S secundario ameboide, que es el producto de la reacción entre el C_3S y el C_5A_3 , producida alrededor de $1.500^\circ C$. Esta reacción es característica de los clínkeres lentamente enfriados (2). En cambio, en el caso de la figura 8 probablemente el producto de descomposición del C_3S , o sea el CaO está en solución sólida y no ha tenido tiempo para separarse el C_5A_3 . Así, el material intersticial tiene los límites geométricos precisos antiguos muy bien formados como corresponde a un enfriamiento lento.

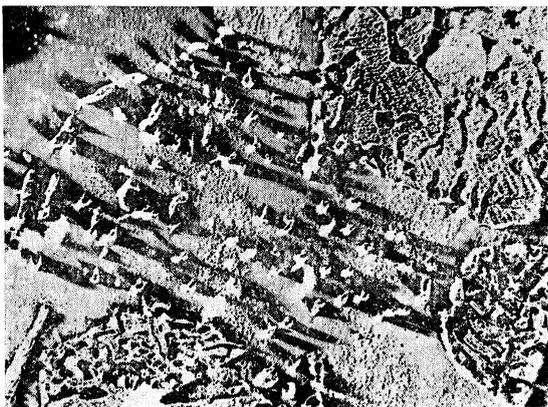


Fig. 7.—Clinker de Cerrillos: Ataque con 0,5 % HCl, 99,5 % etanol durante 5 s. C_2S secundario, producto de la descomposición de granos de C_3S . En el extremo superior derecho se ha nucleado el C_2S secundario formando $(C_2S)_{II}$ tipo ameboide. 3.106 X.

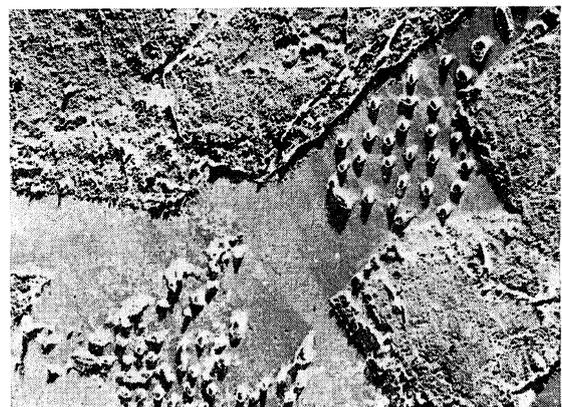


Fig. 8.—Clinker de Cerrillos: Ataque igual que en la figura 7. C_2S secundario, producto de la descomposición de un grano de C_3S , del extremo inferior izquierdo, entre granos de C_3S . La matriz lisa es C_4AF y la rugosa del extremo superior izquierdo es C_3A . 3.106 X.

En la figura 9 hay una matriz formada por enfriamiento lento, donde se ve C_4AF liso y de formas cristalinas muy definidas. La matriz de C_3A tiene subgranos muy pequeños de $(C_2S)_{II}$ fácilmente visibles en el extremo superior derecho y en algún otro lugar. No fue posible, en este caso, dilucidar si son primarios o secundarios.

De lo expuesto se desprende que la técnica de réplicas y microscopía electrónica de las mismas permite la observación con gran detalle y precisión. Creemos que el estudio de un clínker puede hacerse así de una manera totalmente unívoca y precisa. Para un uso más intensivo de esta técnica existe la dificultad de su extrema lentitud. Sin embargo, en la actualidad se puede hacer el mismo tipo de observaciones con gran rapidez, usando el microscopio electrónico de barrido o reflexión. Las investigaciones futuras deben orientarse en esa dirección y esperamos en un próximo trabajo presentar los resultados.

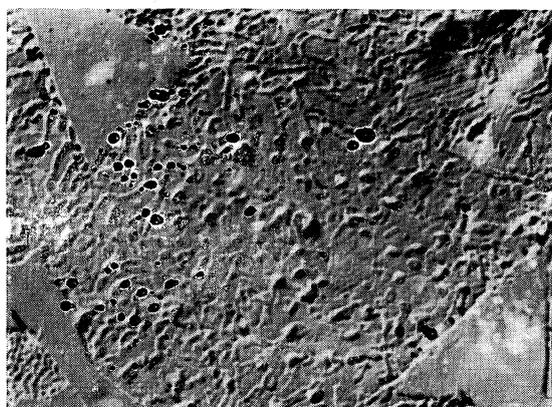


Fig. 9.—Clínker de Cerrillos: Ataque con H_2O durante 5 s y a continuación con 0,25 % HNO_3 , 24,75 % H_2O , y 75 % etanol durante 1 s. Matriz vítrea, típica del clínker enfriado lentamente. Nótese lo bien formado de las zonas lisas de C_4AF . La zona rugosa C_3A tiene subestructuras abundantes y pequeños granos de $(C_2S)_{II}$. 4.200 X.

REFERENCIAS

- (1) KITTL, P., NUÑEZ, A., JIMENEZ, P. y ALVAREZ, R.: REVISTA DEL IDIEM, tomo 7, n.º 2, págs. 83-98 (1968).
- (2) FERNANDEZ PARIS, J. M.: Microscopía del clínker de cemento portland. Manuales y Normas del Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento, Madrid, 1968.
- (3) BRUNNER, P.: Zement-Kalk-Gips, tomo 54, págs. 247-252 (1965).
- (4) TROJER, F.: Zement-Kalk-Gips, tomo 55, págs. 07-215 (1966).
- (5) HALL, C. E.: Microscopía Electrónica, Ediciones Urmo, Bilbao, (1970).
- (6) KURTAGIC, M. y KITTL, P.: Anales de la Sociedad Científica Argentina, tomo CLXXIX, págs. 90-98 (1965).