

617-128

Análisis cuantitativo de las fases mineralógicas de los clínkeres del cemento portland

Análisis cualitativos y cuantitativos por espectroscopía infrarroja
de las fases mineralógicas del clínker del cemento portland

BERND KÄSNER y OTTO HENNING

**Sección de Técnica de Procedimientos de Material de la Escuela Superior
de Arquitectura y Construcción de Weimar**

Silikattechnik, enero 1972, nº 1, pág. 24

Para la determinación cuantitativa de las fases mineralógicas del clínker de cemento portland, tan sólo se emplean el análisis microscópico y el de difracción de rayos X. Ambas técnicas exigen una preparación de muestras muy cuidadosa, lo que lleva bastante tiempo. A causa de estas circunstancias surge el interés de desarrollar un procedimiento con el que se pueda obtener resultados de exactitud y con poco trabajo, basado en la espectroscopía infrarroja. En principio existen dificultades, tanto en el método de trabajo como de interpretación de resultados. Por ejemplo, la formación y composición de las fases del clínker se hallan sometidas a variaciones; por otra parte, aún no se ha llegado a elaborar un procedimiento para estudio por IR de sistemas que contengan varios componentes inorgánicos en estado sólido. Se ha pensado en la realización previa de análisis elementales, con los que se aclararían los de las fases minerales de los clínkeres, ya que no está aún suficientemente resuelto —a pesar de la importancia que esto representa— el análisis cuantitativo de estas fases.

El análisis IR cuantitativo de las sustancias inorgánicas se efectúa fundamentalmente por medio de la técnica de "comprimidos de BrK". En este caso, la ley de Lambert-Beer se reduce a $E = K'_v \cdot \frac{e}{F}$; donde: E = extinción, e = peso de la muestra, F = superficie de los comprimidos, y K'_v = coeficiente de extinción. Haciendo F constante, la fórmula anterior quedará así: $E = K_v \cdot e$, donde K_v se mide en g^{-1} o en tanto por ciento recíproco, al considerar constante el peso de la muestra. Los análisis teóricos y experimentales han dado como resultado las condiciones para las cuales el coeficiente de extinción experimental corresponde al verdadero, ajustándolo en curvas calibradas. Se dedujo que se debería trabajar con partículas de tamaños inferiores o iguales a $0,1 \mu m$, ya que, de lo contrario, se obtendrían coeficientes de extinción demasiado reducidos. Es una condición indispensable que haya reproducibilidad en las intensidades de las bandas de absorción. Debe trabajarse con una rendija estrecha y constante, y medir las intensidades de las bandas de absorción en la zona espectral más favorable, y con una transmisión comprendida entre el 20 y el 60 %. En las mezclas de sustancias inorgánicas se pueden enmascarar las bandas mutuamente. Por ello es comprensible que esté mucho más estudiada la determinación aislada de cada una de las sustancias que la mezcla de las mis-

mas. Para el estudio de mezclas se recomienda realizarlo sólo con sustancias de poca complicación (de composición definida, con tamaño de partículas adecuado y con bandas de absorción estrechas), especialmente si apenas existiesen sustancias patrón aceptables. Además, estas sustancias patrón sólo son válidas si tienen una correlación adecuada con la muestra objeto de análisis.

Se utilizó siempre para los trabajos de espectroscopía infrarroja un espectrofotómetro tipo UR-10 (VEB C. Zeiss Jena). Se comprobaron continuamente el número de ondas, el fondo y el 0 y 100 % de transmisión. Como condición previa para el análisis cuantitativo tuvo que hacerse un método de molienda de la muestra que diera posteriormente una suficiente reproducibilidad espectroscópica, con intensidades de bandas equivalentes en sucesivas muestras. Se estudió la molturación manual y mecánica (Molino Fritsch-Pulverisette), y de vibrador (Ardenne), en función de una serie de parámetros (duración de la molienda, sustancias de adición, cantidad de muestra, número de bolas del vibrador). Como no siempre son equivalentes los distintos gránulos de un mismo clínker, se estudió también si antes de la molienda de la muestra era necesaria la fabricación de un "material de partida secundario", con una granulometría máxima limitada. Las diferencias de intensidad que resultaron en los espectros, debidas a las distintas formas de porfirización, son muy elevadas (de hasta un 20 %). Se vio que producen espectros de intensidad óptima y con buena reproducibilidad, las sustancias siguientes: C_3S , C_3A , C_4AF puro β - C_2S (con 1 % de B_2O_3) y clínker de cemento portland, con molido manual en mortero de corindón, seguido de la porfirización de 50 mg de cada sustancia respectiva durante 5 minutos (± 1 minuto) en el vibrador Ardenne (accesorio del UR-10). Si se prolonga durante más tiempo la molturación no se producen aumentos en las intensidades de las bandas de absorción, pero se corre el peligro de que existan modificaciones en las estructuras cristalinas de las muestras. Por otros estudios se comprobó que no existe influencia en los espectros de absorción, si se altera la presión y duración de este prensado, en la preparación de los comprimidos, con tal que la sustancia objeto de estudio esté distribuida homogéneamente en todo el BrK. Se ejerció una presión de 9,5 Mp/cm², durante 1 minuto, después de realizar vacío durante 3 minutos.

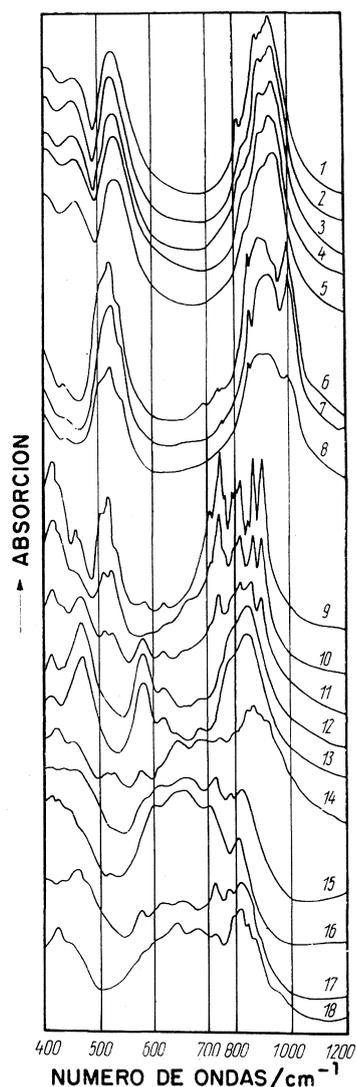
El gráfico que se incluye al final del artículo (curvas 1, 6, 9, 15) representa las cuatro fases principales con las que se debe efectuar la calibración, de acuerdo con las condiciones previamente estudiadas. Se representa gráficamente la función lineal $E = f(e)$, debiendo pasar las curvas calibradas por el punto cero. Debido a los solapamientos entre las bandas de absorción, las medidas no pueden realizarse sobre una banda aislada, por lo que ha de recurrirse a un sistema lineal con cuatro ecuaciones. Como frecuencias favorables se toman las de 650, 745, 940 y 999 cm⁻¹. Para una determinación más exacta, sobre todo de los componentes principales C_3S y C_2S , se utiliza un segundo y hasta un tercer sistema de ecuaciones, en los cuales las ecuaciones relativas a la frecuencia de 940 cm⁻¹ son sustituidas por otras que se relacionan con las frecuencias de 450 y 523 cm⁻¹. El resultado se toma como valor medio. De este modo se han de hallar 24 coeficientes de extinción. Las calibraciones se realizaron entre las siguientes concentraciones: 35-75 % de C_3S , 15-45 % de C_2S y en su caso 3-20 % de C_3A y C_4AF , referidas siempre a una concentración de clínker/BrK de 1,5 mg/1 g. Todas las curvas resultantes son lineales, pasando por el punto cero, lo que indica que el procedimiento de la molienda es correcto. Se comprobó que las extinciones individuales tienen propiedades aditivas respecto a la extinción total del clínker. Se hicieron análisis previos a partir de sustancias de composición conocida, y se estudiaron según el método propuesto en este trabajo. Los resultados no se desviaron, en general, más del 1 % de los verdaderos. Todo ello nos indicó la bondad del método.

Como las fases mineralógicas existentes en el clínker tienen desviaciones considerables respecto a los minerales puros, fue preciso realizar análisis de las muestras al respecto. El C_3S y las alitas se sinterizaron a 1.600°C , y el resto de las fases, a 1.450°C , enfriándose seguidamente al aire, para reproducir, en forma aproximada, las circunstancias de la clinkerización. Todas las fases se comprobaron por difracción de rayos X (Franke) y espectroscopía IR, determinándose también la cal libre. Los sistemas en que aparecieron cristalizados fueron sobre todo en el monoclinico, pero también en el triclinico y el romboédrico. Las diferentes modificaciones que ocurren por la incorporación de MgO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , principalmente, son muy similares entre sí; las variaciones en los difractogramas de rayos X y en las entalpías de formación son mínimas. Por consiguiente, también los espectros de IR son muy parecidos (gráfico, curvas 1-5). En el caso de las alitas, falta solamente la banda de absorción debida a vibración simétrica, de valencia, a 818 cm^{-1} , presentando además disminuciones en las intensidades de las bandas de absorción. Para calibración con objeto de realizar análisis cuantitativos en el clínker, se recomienda la sustancia del espectro n.º 5. Es un ortosilicato que espectroscópicamente se puede interpretar tomando como modelo al tetraedro.

La belita es el $\beta\text{-C}_2S$ del clínker estabilizado por sustancias extrañas. Se puede estabilizar por el B_2O_3 o por el Cr_2O_3 . Los difractogramas revelan un mal estado de cristalización de esta fase del clínker. También esto se confirma por los espectros IR (gráfico, curvas 6-8). La belita sintetizada con adiciones de MgO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 muestra absorciones de una intensidad más débil (especialmente a 999 cm^{-1}) con un mayor fondo. Esta fase puede emplearse como referencia. La interpretación de los espectros es sencilla, tomando como base al tetraedro.

La fase aluminica, que es la predominante de la masa oscura intersticial, observada al microscopio, se compone, principalmente de C_3A , del sistema regular. La masa oscura prismática contiene C_3A rómbico conteniendo álcalis, SiO_2 y Fe_2O_3 . Los rayos X muestran que la incorporación del 2 % de MgO , Na_2O o K_2O , respectivamente, en el C_3A modifica a esta fase ligeramente. La interacción con la fase ferrítica se manifiesta con cierta intensidad, incorporándose el hierro a aquella hasta una composición límite, que corresponde a la fórmula $C_3A_{0,9}F_{0,1}$ (a 1.310°C), con lo que ambas fases presentan modificaciones, con una peor cristalización. No se ha podido comprobar la inexistencia del C_3A como fase cristalina en el clínker. La adición del 1 % de MgO o del SiO_2 no modifica, prácticamente, el espectro IR. Sin embargo, sí lo modifica intensamente la incorporación de Fe_2O_3 en función del tiempo de clinkerización. En los espectros 9-14 (gráfico) se representan los espectros IR del C_3A y diferentes tiempos de calentamiento del $C_3A_{0,9}F_{0,1}$, a 1.450°C . Los espectros de los clínkeres muestran a 745 cm^{-1} una banda correspondiente al C_3A , no modificándose, por la diferente clinkerización, tanto como los productos sintetizados a diferente tiempo (espectros 12-14). Los espectros 12 y 13 se parecen mucho al del $C_{1,2}A_7$, con 0 % de cal libre. La débil intensidad de la banda a 745 cm^{-1} en los espectros de los clínkeres sugiere que existe $C_3A_{0,9}F_{0,1}$, cuyo espectro se representa en la curva 11. Esto nos da la pauta para tomar a esta sustancia para realizar la curva de calibración, sobre todo si las temperaturas de trabajo, en su síntesis, se aproximan a la de clinkerización. Esta sustancia tiene bandas de absorción de intensidad más débil, sobre todo a 745 cm^{-1} , con un fondo de espectro más elevado. La interpretación del espectro del C_3A ha sido dada ya.

La fase ferrítica como esencial de la masa intersticial clara, se indica comúnmente como C_4AF . Sin embargo, se ha comprobado por rayos X, infrarrojo y análisis químico clásico, que hay variaciones en la composición, desde C_6A_2F hasta C_6AF_2 . La determinación de la composición de la fase en el clínker se efectúa por difracción de rayos X



1. C_3S (triclínico).
2. $C_3S + 1\%$ MgO (triclínico).
3. $C_3S + 1\%$ Al_2O_3 (triclínico).
4. $C_3S + 2\%$ MgO (monoclinico).
5. $C_3S + 1\%$ MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 (monoclinico).
6. $\beta-C_2S + 1\%$ B_2O_3 .
7. $\beta-C_2S + 1\%$ Cr_2O_3 .
8. $\beta-C_2S + 1\%$ $CaO, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3$.
9. C_3A .
10. $C_3A_{0,9}F_{0,1}$ (1.450°C, 20 min).
11. $C_3A_{0,9}F_{0,1}$ (1.450°C, 30 min.).
12. $C_3A_{0,9}F_{0,1}$ (1.450°C, 1 h).
13. $C_3A_{0,9}F_{0,1}$ (1.450°C, 2 h).
14. $C_3A_{0,9}F_{0,1}$ (1.450°C, 5 h).
15. C_4AF (sinterizado).
16. C_6AF_2 (sinterizado).
17. C_6A_2F (sinterizado).
18. C_4AF (fundido a 1.450°C y templado al aire).

y espectroscopía infrarroja de las fases aisladas. La evaluación cuantitativa de los espectros de C_4AF , C_6A_2F y C_6AF_2 (gráfico, curvas 15-17) indica que el C_4AF podría emplearse como sustancia calibrada, sin que supusieran errores de consideración en la composición. La adición del 1 % de MgO no produce modificaciones en el espectro. Y al contrario, hay cambios de consideración si la muestra no se enfría rápidamente después de la sinterización, sino después de la fusión (gráfico, curva 18). La razón de este fenómeno consiste en que los iones de aluminio se encuentran predominantemente en posiciones tetraédricas en las sustancias sinterizadas, y distribuidos estadísticamente en las sustancias fundidas. Como los clínkeres se preparan mediante una gran elevación de temperatura, y un enfriamiento rápido, aquella sustancia se emplea también para la calibración. En favor de ello están los estudios efectuados por difracción de rayos X.

En una posterior publicación se verá que, mediante una calibración adecuada de las fases correspondientes, se puede determinar cuantitativamente la de las del clínker del cemento portland.