

Determinación cuantitativa de aluminato tricálcico en cemento portland por difracción de rayos X

Quantitative determination of tricalcium aluminate in portland cement by X-ray diffraction

JOSE LUIS SAGRERA MORENO
Dr. en Ciencias
IETcc/CSIC
ESPAÑA

Fecha de recepción: 27-III-1989

RESUMEN

El aluminato tricálcico es una de las fases constitutivas del clínker de cemento portland. Su concentración en el cemento influye en el comportamiento de éste, en las obras sometidas a la posible agresividad de diferentes sulfatos cuando entran en contacto con las estructuras que se fabrican con él. Por ello la determinación de su concentración es un dato que puede invalidar su uso en una obra. De ahí que las normas internacionales fijen la cantidad de aluminato tricálcico según se clasifique la agresividad del entorno en el que una estructura será colocada. Existen fórmulas matemáticas para calcular la concentración de cada una de las fases del clínker a partir de las concentraciones de los elementos químicos del clínker expresados en forma de óxidos. Los posibles errores en los análisis químicos producen errores en los cálculos de las concentraciones de cada fase.

Para determinar la concentración de dichas fases se puede emplear también la técnica de difracción de rayos X, basándose en la medida de la altura del pico representativo de la fase que se quiere determinar.

SUMMARY

Tricalcium aluminate (C_3A) is one of the constitutive phase of the cement-clinker. Its concentration influences the cement behaviour in sulphate aggressive soils. Therefore its quantification is very convenient and international standards fix its content when the concrete is used in contact with soils or liquids containing sulphate compounds.

There are two possibilities in order to calculate the amount of C_3A in clinker phases: one consists in a mathematical calculation from the results of the chemical analysis (Bogue formulae) and the other is based in X-ray diffraction, using the height of the representative peak of the C_3A phase.

In the present note, the experimental procedure in order to determine the C_3A content from X-ray test is presented.

PARTE EXPERIMENTAL

Para ello se construye una recta de calibrado mediante tres muestras patrón sintéticas formadas por clínker y cantidades conocidas de la fase que se quiere determinar su concentración. La fase contenida en la muestra patrón origina, en el difractograma de rayos X, un pico cuya altura es directamente proporcional a la concentración de la fase. Una vez construida dicha recta de calibrado, la concentración del aluminato tricálcico del clínker se obtiene buscando en dicha recta la concentración correspondiente a la altura del pico de la fase.

El tiempo transcurrido desde la preparación de la muestra hasta la obtención de la

PROCEDURE

With three synthetics standard samples, a calibration curve is constructed. Every sample contents cement and C_3A with know concentrations. The height of every phase peak is proportional to the phase concentration. The C_3A content in the original cement can be found by marking its peak height on the Y-axis drawing a line up to the curve, and then reading the corresponding percentage value from the X-axis. The time for the samples preparation and the construction of the calibration curve can be determined within about five minutes.

The method is non-destructive and requires only small amounts of sample (2 grams).

concentración de la fase del clínker es de 5 minutos aproximadamente; la cantidad de muestra necesaria (recuperable) es de 2 gramos. Por el contrario, son necesarias varias horas para realizar el análisis químico del clínker y obtener la concentración de una fase mediante la fórmula matemática.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se preparan tres muestras formadas por 2,00 gramos de clínker y 0,10 gramos, 0,20 gramos y 0,30 gramos de aluminato tricálcico sintético, respectivamente. El aluminato tricálcico se obtiene calcinando a 1.400° C, en un crisol de platino, una mezcla proporcional a 3 moles de CaO más 1 mol de Al₂O₃; ambos compuestos tienen que ser de alta pureza.

La homogeneización de las muestras se llevó a cabo utilizando un molino vibratorio, marca

SAMPLE PREPARATION

The three samples were prepared containing 2,00 grams of cement and 0,10, 0,20 and 0,30 grams of synthetic tricalcium aluminate. The tricalcium aluminate was prepared in the laboratory by heating a mixture proportional to 3 moles of CaO (3 mols) and Al₂O₃ (1 mol) in a platinum crucible at 1.400° C; both compounds must be pure reactives.

Homogeneity of the calibration samples was ensured by mixing them in a "Specamill"

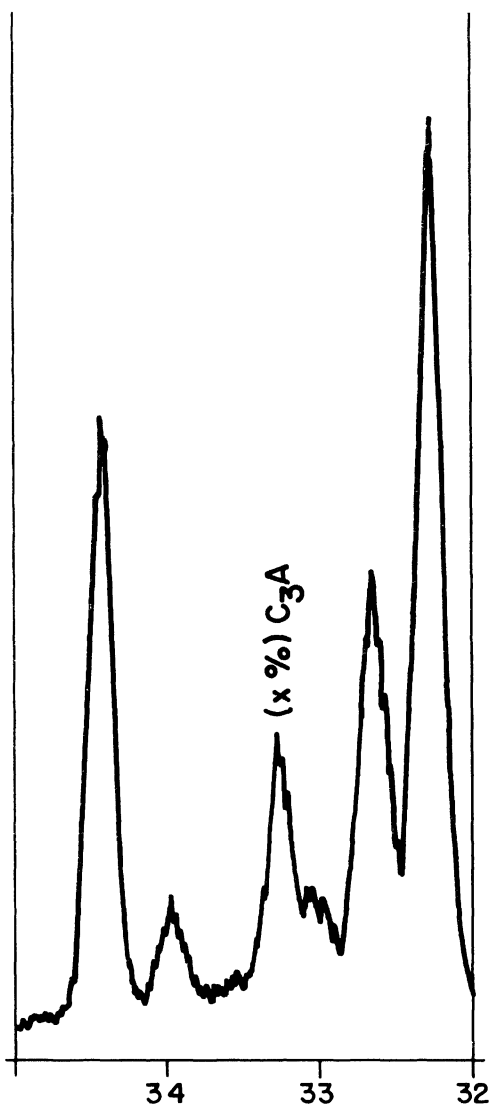


Figura 1 (Figure 1)

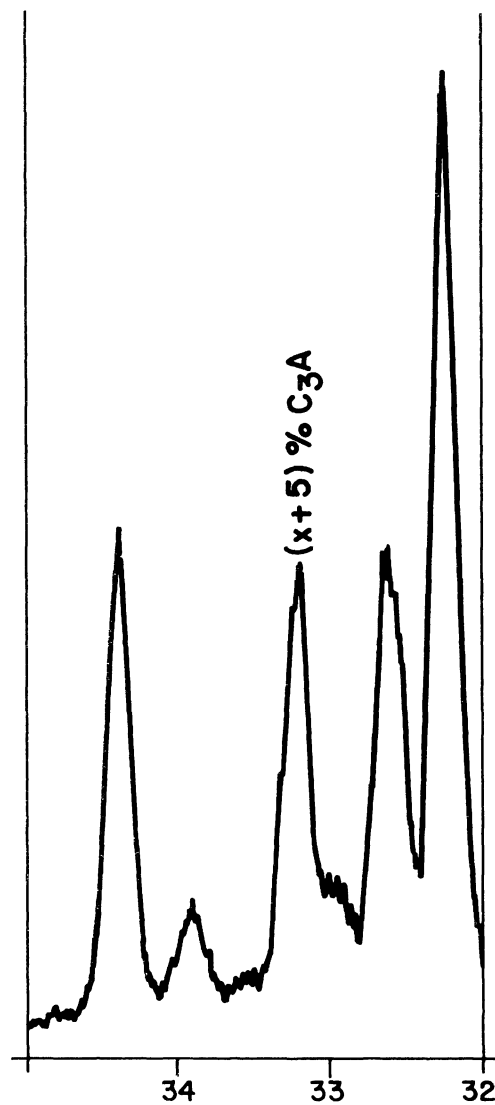


Figura 2 (Figure 2)

SPECAMILL de la firma SPECAC (Kent, England), durante 15 minutos. Se empleó un recipiente cilíndrico de CELOTEX, de 48 mm de altura y 13 mm de diámetro interno, cerrado en ambas bases con tapones de goma virgen y dentro del que se han introducido 3 bolas de acero de 8 mm de diámetro juntamente con la muestra. Durante los 15 minutos de homogeneización conviene voltear el molino varias veces para cambiar el sentido de agitación de las bolas de acero.

Extraída la muestra homogeneizada, se prensa sobre el portamuestras de difracción de rayos X utilizando una prensa HERZOG tipo HDIFP y se coloca en el difractómetro para su medida.

RESULTADOS OBTENIDOS

Los difractogramas de cada una de las muestras analizadas (Figs. 1, 2, 3 y 4)

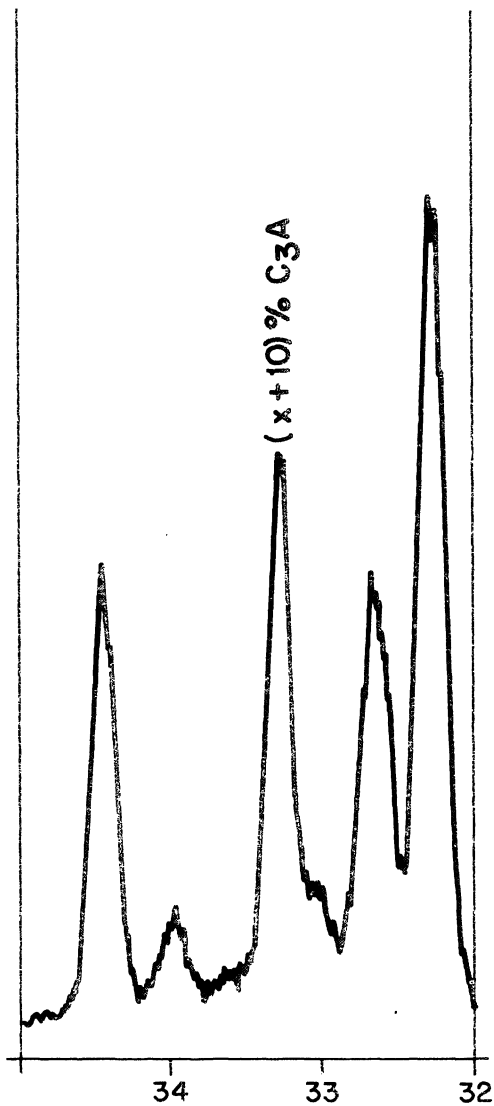


Figura 3 (Figure 3)

vibrator using a "Cellotex" cylindrical container 48 mm height and 13 mm diameter. The container had three iron balls with 8 mm diameter. After fifteen minutes, the sample were removed and pressed with a "Herzog" automatic XRD press into circular X-ray diffraction sample-holders.

RESULTS

Analysis of S-1, S-2, S-3 and S-4 produced diffractograms showing C₃A with the most

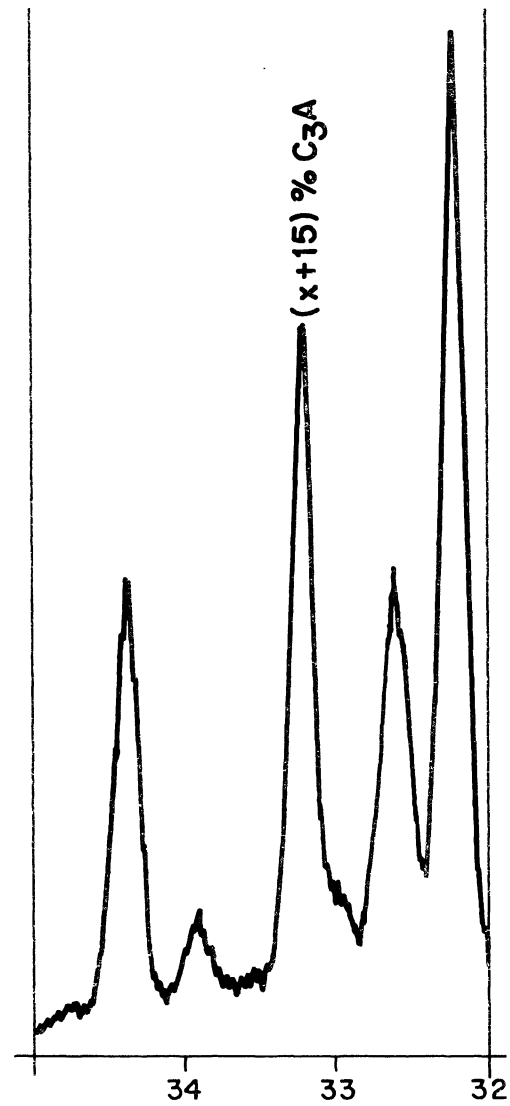


Figura 4 (Figure 4)

presentan el pico de aluminato tricálcico en valores angulares comprendidos entre 33,2° y 33,3°, siendo la medida de sus alturas las siguientes:

intense peak height at the angle around 33,2 and 33,3° 2θ; the height of each peak was measured from the chart recorder out put (Figures 1, 2, 3 and 4).

	MUESTRAS (SAMPLES)			
	(X) %	(x ± 5) %	(x ± 10) %	(x ± 15) %
Altura del pico (Height peak)	17 - 4 = 13	26 - 4 = 22	32 - 4 = 28	38,5 - 4 = 34,5

A partir de estos resultados, se pueden hacer las siguientes proporciones:
The next proportions can be made:

	(x + 15) %	34,5		
	(x + 10) %	28,0		
Restando	5 %	6,5	}	$\alpha_1 = \frac{13,0 \times 5}{6,5} = 10,00 \%$
Difference	x %	13,0		
	(x + 15) %	34,5		
	(x + 5) %	22,0		
Restando	10 %	12,5	}	$\alpha_2 = \frac{13,0 \times 10}{12,5} = 10,40 \%$
Difference	α_2	13,0		
	(x + 10) %	28,0		
	(x + 5) %	22,0		
Restando	5 %	6,0	}	$\alpha_2 = \frac{13,0 \times 5}{6,0} = 10,83 \%$
Difference	α_3	13,0		

La media aritmética de los tres valores es $X = 10,4 \%$, que puede tomarse como valor medio representativo del tanto por ciento de aluminato tricálcico en el clínker estudiado. Luego, fijando el valor de $X = 10,4 \%$, pueden conocerse los tantos por ciento en las muestras sintéticas preparadas:

The mean of the three values is 10,4 % equal to the C_3A concentration on the original cement.

$x \% = 10,4 \%$; denominado en la recta de calibrado S-1
 $(x + 5) \% = 15,4 \%$; denominado en la recta de calibrado S-2
 $(x + 10) \% = 20,4 \%$; denominado en la recta de calibrado S-3
 $(x + 15) \% = 25,4 \%$; denominado en la recta de calibrado S-4

$(x + 5) \% = 10,4 + 5 = 15,4 \% = S-2$
 $(x + 10) \% = 10,4 + 10 = 20,4 \% = S-3$
 $(x + 15) \% = 10,4 + 15 = 25,4 \% = S-4$
 $x = 13,6 \% = S-1$

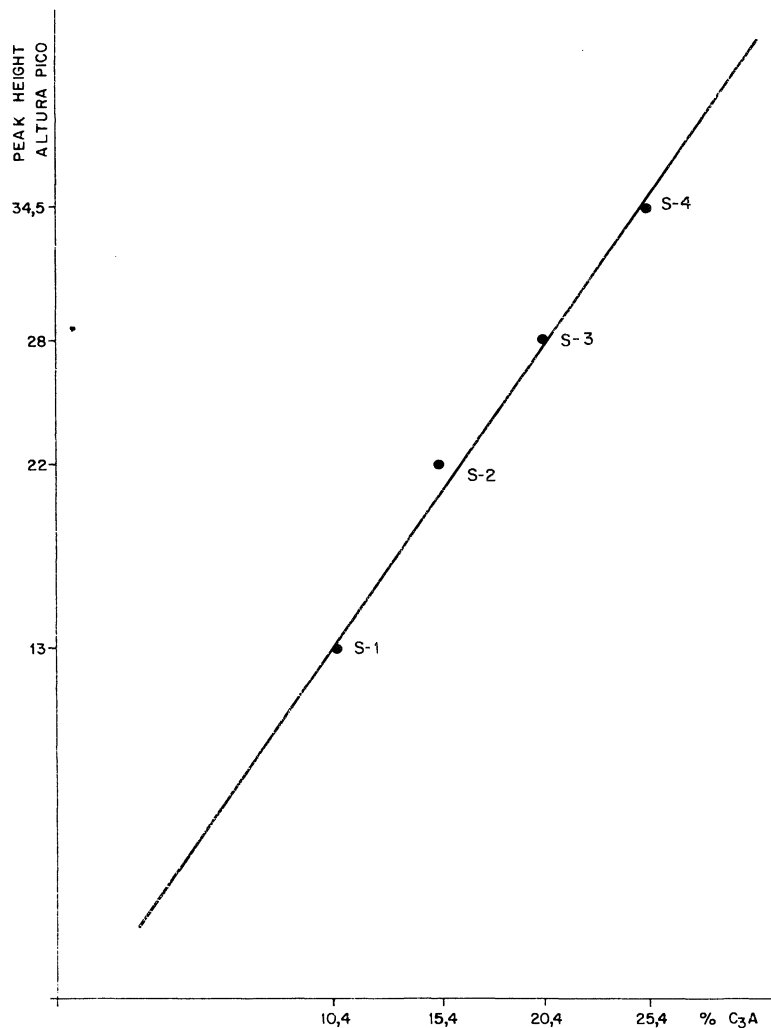
Datos que facilitan la construcción de la recta de calibrado (Gráfica 1).

The S-1, S-2, S-3 and S-4 are located on the calibration curve (Graphic 1) by plotting the standards C_3A percentages values X-axis against their peak height Y-axis, the calibration curve may be drawn (Graphic 1).

Sobre dicha recta de calibrado pueden llevarse los valores de altura de pico de cualquier muestra de clínker desconocida, y así obtener el tanto por ciento de aluminato tricálcico.

Normalmente son pequeñas las variaciones de composición del clínker para una misma fábrica (horno y materia prima), por ello la recta de calibrado puede ser válida para cualquier muestra, siempre y cuando se hayan cumplido las condiciones de tamaños de grano y preparación de muestra, así como de estabilidad de respuesta del equipo de difracción de rayos X.

On the same calibration curve can be located the height-peak of each sample, in order to obtain the C_3A concentration value. If the raw material is constant in the cement plant, the same calibration curve and procedure may be used.



Gráfica 1 (Graphic 1)