

# Determinación de la composición mineralógica del clínker por microscopía cuantitativa, disolución de fases y difracción de rayos X

F. TRIVIÑO y M. T. BLANCO  
Dres. en Ciencias Químicas (IETCC/CSIC)

## RESUMEN

*Se hace un estudio comparativo del empleo de tres métodos, microscópico, disolución de fases y difracción de rayos X, en la determinación de la composición mineralógica del clínker.*

*Se revela DRX (tal y como se desarrolla en este trabajo) como un método poco fiable en la determinación del C<sub>3</sub>A y además es complicada.*

*La disolución sucesiva de fases con metanol-salicílico y sacarosa es una alternativa sencilla, económica y fiable.*

*La disolución de fases con salicílico es un buen método en la determinación total de silicatos y fase líquida.*

*La microscopía óptica de luz reflejada es un método para la determinación de los silicatos bi y tricálcicos, aunque da resultados poco fiables.*

*Se indican variaciones que mejoran los métodos.*

## SUMMARY

*A comparative study has been done about the use of three methods: Microscopic, Dissolution of Phases and X-Ray Diffraction, for the determination of the mineralogical composition of clinker, XRD appears (just as it is shown in this paper) as a complicated method which does not guarantee a good determination of C<sub>3</sub>A.*

*The consecutive dissolution of phases with methanol and salicylic acid and saccharose is a simple, cheap and reliable alternative method.*

*The dissolution of phases with salicylic acid is a good method to determine the whole of silicates and liquid phase.*

*Optic microscopy (reflected light) is a method of determining bi and tricalcium silicates but the results so given are unreliable.*

*Variations which could improve these methods are indicated.*

## 1. INTRODUCCION

Con motivo de unos análisis interlaboratorio organizados por el CEMBUREAU en los cuales obtuvimos los resultados experimentales por parte del Instituto Eduardo Torroja, damos nuestra interpretación y observaciones sobre este trabajo al cual consideramos de interés general.

La metodología utilizada aunque es conocida no está, en nuestra opinión, lo suficientemente divulgada.

## 2. DETERMINACION POR MICROSCOPIA

Para el conocimiento de esta técnica es conveniente consultar el manual de "Microscopía del clínker del cemento Portland" (1).

Por microscopía se analiza cuantitativamente una superficie pulida de gránulos de clínker (150 a

2.000  $\mu\text{m}$ ) embutidos en una resina. Por medio de un proceso de recuento se puede determinar la composición mineralógica de las fases, que se diferencian, después de dos tipos de ataque.

### 2.1. Preparación de una fracción representativa del clínker

Medio kilogramo del clínker que se va a estudiar, se tritura a tamaño de 2 mm de diámetro.

Se separa por tamizado, sobre un tamiz con luz de malla de 150 micras, la fracción que se va a utilizar para el análisis por microscopía.

### 2.2. Preparación de la muestra

Con el clínker separado anteriormente se preparan 2 muestras incluidas en una resina de un diámetro de  $25 \pm 5$  mm y se pulen para su posterior observación.

### 2.3. Ataques

**2.3.1.** Para la observación de los silicatos: Alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ) y Belita ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ) se atacan las muestras durante 15 segundos con una disolución de 2,5 gr de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en 50 ml de alcohol etílico y 50 ml de agua destilada. Se lavan con alcohol etílico.

**2.3.2.** Para la observación del aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ), Ferrito aluminato tetracálcico ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), Cal libre (c) y periclase (M), se atacan las muestras, después de un nuevo pulido, durante 15 segundos con una disolución al 0,1 % de  $\text{HNO}_3$  en alcohol etílico. Seguidamente se tratan durante 30 segundos con una disolución al 1 % de  $\text{NaOH}$  en agua destilada y se lavan con alcohol etílico.

### 2.4. Recuento

Después del ataque indicado en 2.3.1. se cuentan  $2 \times 2.000$  puntos de los silicatos de la siguiente forma: Se cuentan 500 puntos en una dirección determinada. Se gira la muestra  $90^\circ$  en el sentido de avance de las agujas del reloj, se cuentan otros 500 puntos.

Se repite el proceso otras dos veces hasta contar 2.000 puntos. Se busca un nuevo punto que no coincida con el recuento anteriormente y se repite el proceso nuevamente.

Se hacen otros dos recuentos de 2.000 puntos en la otra probeta.

Se pulen nuevamente las dos probetas. Se atacan según se indica en 2.3.2., se hacen nuevamente otros dos recuentos de dos mil puntos en cada probeta de las fases intermedias: aluminatos, ferritos, etc.

### 2.5. Cálculos

Después del ataque del punto 2.3.1. se obtienen de la media de dos medidas los puntos para la Alita, Belita y resto.

Después de un nuevo pulido y ataque del punto 2.3.2., se obtienen de la media de dos medidas los puntos para el aluminato, ferrito y en su caso para la cal libre y periclase, cuya suma será 2.000 cuentas. Se obtendrá la parte proporcional del aluminato, ferrito, etc. al *resto*.

Por ejemplo:

### 2.3.1.

Alita (A)	=	1.232	puntos
Belita (B)	=	362	”
Resto	=	416	”

### 2.3.2.

$$\text{Aluminato (a)} = 502 \text{ puntos} \quad a = \frac{502 \times 416}{2.000} = 104$$

$$\text{Ferritos (F)} = 1.498 \text{ ”} \quad F = \frac{1.498 \times 416}{2.000} = 312$$

De donde tenemos

Alita	1.232
Belita	362
Aluminato	104
Ferrito	312

Los puntos así obtenidos multiplicados por la densidad de cada componente nos dan un producto que dividido por la suma de los productos de todos los componentes y multiplicado por cien nos da el tanto por ciento ponderal.

Por ejemplo:

	<u>pg/ml</u>	
Alita	$1.232 \times 3,20 = 3.942$	59,53 %
Belita	$362 \times 3,28 = 1.187$	17,92 %
Aluminato	$104 \times 3,04 = 316$	4,77 %
Ferrito	$312 \times 3,77 = 1.176$	17,76 %
Cal libre	$\times 3,30$	
Periclusa	$\times 3,58$	
	6.621	

## 2.6. Resultados

Los resultados obtenidos por nosotros han sido

	<u>IETcc</u>		<u>CEMBUREAU</u>		<u>S</u>
C <sub>3</sub> S	61,7	= 75,4	68,0	= 77,2	2,8
C <sub>2</sub> S	13,7		9,2		2,6
C <sub>3</sub> A	5,3		5,3		1,5
C <sub>4</sub> AF	17,9		16,7		1,5

## 2.7. Observaciones

Se han confundido, en nuestro caso, el  $C_3S$  y el  $C_2S$  al realizar el conteo aunque su suma es correcta. Sin embargo en el caso más difícil del  $C_3A$  y  $C_4AF$  se está dentro de la media. El valor obtenido por microscopía está afectado por las densidades de los componentes (que no son las reales) de las fases del cemento.

La técnica microscópica tiene menor poder de separación, de compuestos cristalizados, que la de difracción de rayos X, ya que la longitud de onda (la de la luz visible) utilizada es mayor.

Así un compuesto que es vítreo para microscopía da compuestos cristalizados por DRX.

## 3. DISOLUCION QUIMICA DE LAS FASES

### 3.1. Fundamentos

De acuerdo con Takashima (2), F. Triviño (3), P. Luxan (4), los silicatos y la cal libre se disuelven en una disolución de ácido salicílico en alcohol metílico o etílico.

El residuo se trata con una disolución de sacarosa en agua que disuelve al  $C_3A$  cristalizado (también a los ferritos si se prolonga el tratamiento). El residuo resultante contiene la fase vítreo:  $C_4AF$ , periclasa, sulfatos potásico-cálcicos y el residuo insoluble.

### 3.2. Procedimiento

#### 3.2.1. Extracción con ácido salicílico

100 gramos de clínker triturado a un tamaño inferior a 2 mm se tratan de la siguiente forma:

3.2.1.2. Se muele el clínker hasta que tenga una superficie específica de aproximadamente  $3.000 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

3.2.1.3. Se tamiza a través de un tamiz de  $40 \mu\text{m}$  y la fracción retenida se vuelve a moler hasta que pase por dicho tamiz.

3.2.1.4. Se mezclan y homogeneizan las dos fracciones que darán una superficie específica de aproximadamente  $3.500 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

3.2.1.5. (Véase la fig. 1). En un vaso de 150 ml de 50 mm de diámetro interior y 90 mm de altura se introducen: un índice magnético recubierto de plástico (de 28 mm de largo y 7 mm de diámetro con un anillo central de 8 a 9 mm de diámetro y 3 mm de anchura), 7 gramos de ácido salicílico (p.a.) y 40 ml de alcohol metílico (p.a.) (con un contenido máximo de agua del 0,2 %).

3.2.1.6. Dentro de una vitrina con ventilación, ya que los vapores del alcohol metílico son tóxicos, se pone en marcha el agitador magnético hasta que se disuelva el ácido salicílico.

3.2.1.7. Del clínker preparado anteriormente se añade un gramo y se tapa el vaso con un vidrio de reloj.

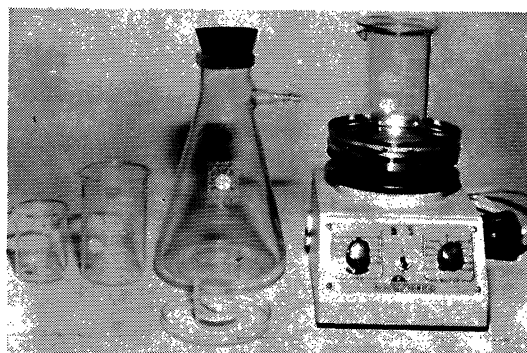


Fig. 1

**3.2.1.8.** Se pone en marcha el agitador magnético durante 60 minutos, la temperatura deberá ser de 20° C.

**3.2.1.9.** Se filtra al vacío sobre un crisol filtrante (40 mm de diámetro y porosidad 4) que estará desecado a 110° y pesado en frío, de peso " $P_1$ ", se separa el índice magnético y se lava sobre el crisol y luego el vaso sobre el crisol, hasta trasladar cuantitativamente el residuo al crisol lavando con porciones de 5 ml de alcohol metílico 16 veces para usar 80 ml de alcohol.

**3.2.1.10.** Se elimina el alcohol metílico por calefacción del crisol filtrante en una estufa a 75° durante 30 minutos.

**3.2.1.11.** El crisol filtrante se deja enfriar en un desecador durante 10 minutos y se pesa nuevamente " $P_2$ ".

### **3.2.2. Cálculos**

El % de residuo metanol-salicílico será R.M.S.  $\% = (P_2 - P_1) 100$ .

El R.M.S. contiene  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $CaSO_4$ ,  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $K_2SO_4$ ,  $MgO$  y R.I.

La suma de silicatos y cal libre será igual  $(C_3S + C_2S + C) \% = 100 - RMS$ .

OBSERVACIONES: Las pesadas tendrán un error menor de 0,1 mg.

— La extracción se hará por duplicado.

### **3.2.3. Extracción con sacarosa**

Este método ha sido indicado por F. Deloye y N. Louar (5).

— Se sitúa el crisol filtrante con el residuo del ataque con metanol-salicílico sobre un cono de goma adaptado a la boca de un matraz erlenmeyer de 500 ml con un tubo lateral, acoplado a un sistema de vacío que de unos 50 mm de mercurio.

$V_1$  – Se calientan en un vaso de 250 ml, 150 ml de disolución al 3 % de sacarosa recién preparada, a 50° C.

$V_2$  – Se preparan en un vaso de 100 ml, 40 ml de disolución al 3 % de sacarosa, recién preparada a temperatura ambiente, 20° C.

$V_3$  – Se calientan en un vaso de 250 ml, 200 ml de agua destilada a 50° C.

— Se lava el residuo del crisol filtrante, cada 30 segundos, con proporciones de 5 ml de la disolución  $V_1$  de forma que el lavado total dure 15 minutos.

— Se sitúa el crisol filtrante en una placa Petri de 100 ml y el conjunto sobre el agitador magnético. Se coloca el índice magnético en el interior del crisol y se añade  $V_2$ .

— Se agita durante 45 minutos a 20° C de forma que no haya salpicaduras.

— Se sitúa nuevamente el crisol filtrante sobre el cono de goma del equipo de vacío.

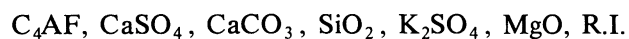
— Se hace el vacío y se lava con  $V_3$  en unos 10 minutos.

- Se traslada el crisol a una estufa a 110° C durante 1 hora y después a un desecador durante 10 minutos.
- Se pesa nuevamente el crisol,  $P_3$ .

### 3.2.4. Cálculos

Residuo en tanto por ciento de la extracción con sacarosa R.S.  $\% = (P_3 - P_1) 100$ .

Este residuo contiene:



de donde  $\% \text{ de } C_3A = (P_2 - P_3) \times 100$ .

OBSERVACION: La extracción se hará por duplicado.

### 3.2.5. Resultados

Se hicieron nueve muestras =  $n$ , de las cuales se dan las medias de los silicatos  $\bar{X}_S$ , (Alita, Belita y Cal libre); de los Ferritos  $\bar{X}_F$  ( $C_4AF$ ,  $C_6AF$ ,  $C_2F$ , etc.  $CaSO_4$ ,  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $K_2SO_4$ ,  $MgO$ ) y de los aluminatos cristalizados  $\bar{X}_A$  ( $C_3A$ ,  $KC_8A_3$ ).

Sus medias son:

Alita + Belita  $\bar{X}_S = 80,32$ ; Ferritos  $\bar{X}_F = 13,11$ ; Aluminatos  $\bar{X}_A = 6,53$ .

Sus desviaciones Tipo  $S = \frac{(X - \bar{X})^2}{n - 1}$  fueron:

$$S_S = 0,27 \quad S_F = 0,90 \quad S_A = 0,49$$

Sus coeficientes de variación  $V = \frac{S \times 100}{\bar{X}}$  fueron:

$$V_S = 0,34 \quad V_F = 6,85 \quad V_A = 2,51$$

Sus precisiones =  $\epsilon = \frac{S. \text{ Student}}{n - 1}$  fueron:

$$\epsilon_S = 0,07 \quad \epsilon_F = 0,30 \quad \epsilon_A = 0,16$$

Los cálculos realizados fueron:

SILICATOS			FERRITOS			ALUMINATOS		
$X_S$	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$	$X_F$	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$	$X_A$	$X - \bar{X}$	$(X - \bar{X})^2$
80,84	0,52	0,2704	13,39	0,28	0,0784	6,21	0,32	0,1024
80,14	0,18	0,0324	12,77	0,89	0,7921	6,79	0,26	0,0676
80,66	0,34	0,1156	13,47	0,36	0,1296	6,43	0,10	0,0100
80,88	0,56	0,3136	11,68	1,43	2,0449	7,70	1,17	1,3689
80,64	0,32	0,1024	11,94	1,17	1,3689	7,19	0,66	0,4356
79,43	0,89	0,7921	14,00	0,89	0,7921	5,40	1,13	1,2769
80,45	0,13	0,0169	—	—	—	—	—	—
79,68	0,64	0,4096	14,03	0,92	0,8464	6,32	0,21	0,0441
80,18	0,14	0,0196	13,60	0,49	0,2401	6,22	0,31	0,0961
$\bar{X}_S = 80,32$		$\Sigma = 2,1815$	$\bar{X}_F = 13,11$		$\Sigma = 6,2925$	$\bar{X}_A = 6,53$		$\Sigma = 3,4016$

Student 8 (0,05) = 2,306

Student 7 (0,05) = 2,365

$$S_S = 2,1875/8 = 0,273$$

$$S_F = 6,2925/7 = 0,899$$

$$S_A = 3,4016/7 = 0,486$$

$$\epsilon_S = 0,273 \times 2,306/8 = 0,0786$$

$$\epsilon_F = 0,89 \times 2,365/7 = 0,304$$

$$\epsilon_A = 0,486 \times 2,365/7 = 0,164$$

$$V_S \% = 0,34$$

$$V_F \% = 6,85$$

$$V_A \% = 2,51$$

Los resultados interlaboratorio del CEMBUREAU fueron:

$$\bar{X}_S = 80$$

$$\bar{X}_F = 13,2$$

$$\bar{X}_A = 6,6$$

con unas desviaciones tipo de:

$$S_S = 0,8$$

$$S_F = 1,4$$

$$S_A = 0,8$$

OBSERVACIONES: De este método se tiene gran experiencia en el IETCC lo cual se refleja en los resultados obtenidos.

— Hay que seguir puntualmente las instrucciones y normalizar la rutina con lo cual se mejoran los resultados. Por ejemplo el número de revoluciones del agitador magnético, el tamaño de grano de la muestra, los tiempos utilizados tienen gran importancia.

## 4. MEDIDA DEL C<sub>3</sub>A EN EL CLINKER POR DIFRACCION DE RAYOS X

### 4.1. Instrucciones

4.1.1. Triturar unos 10 g de clínker hasta que pasen por el tamiz de 150 μm.

4.1.2. Secar el clínker a 110° C durante una hora. Secar a 110° C la muestra de rutilo enviada. Enfriarlas en un desecador (hay un fuerte peligro de carbonatación de la muestra en el caso de tener cal libre y también del C<sub>3</sub>A. Por lo tanto se harán en atmósfera de nitrógeno exento de CO<sub>2</sub> todas las operaciones posibles).

4.1.3. Se utiliza el método de patrón interno. Se preparan 2 muestras de 5 gramos de clínker añadiendo 0,5 gramos de rutilo seco.

4.1.4. Se muele la muestra hasta que las partículas de alita observadas en microscopio de luz transmitida polarizada no sean mayores de 5 μm.

— Se utilizan, como coadyuvante de molienda, 10 ml de ciclohexano.

— Se utiliza un molino vibratorio de agata de 250 ml de cabida con 10 bolas de agata, de 20 mm de diámetro aproximadamente, durante 1 hora.

— Igualmente se puede utilizar un molino de bolas vibratorio de 250 ml de cabida con 200 bolas de 7 mm de diámetro de acero endurecido durante 1 hora.

4.1.5. Se elimina el ciclohexano, por evaporación, calentando a 85° C durante 30 minutos.

4.1.6. En un vaso de precipitados de 250 ml de 110 mm de alto interior y de 60 mm de Ø interior, se añaden 28 gramos de ácido salicílico y 160 ml de alcohol metílico (de contenido de agua menor de 0,2 %) y un índice magnético recubierto de plástico, de 28 mm de largo y 7 mm de diámetro, con un anillo central de 8-9 mm de diámetro y 3 mm de anchura.

Se coloca el vaso sobre un agitador magnético hasta que se disuelva el ácido salicílico (todas las operaciones con metanol se harán en una vitrina para evitar su toxicidad).

4.1.7. Se añaden 4 gramos de clinker con el rutilo (desechado). Se tapa el vaso con un vidrio de reloj y se agita durante una hora evitando las salpicaduras y pérdidas.

4.1.8. Se filtra al vacío sobre un crisol filtrante (40 mm de diámetro y porosidad 4).

4.1.9. Se lava con unos 100 ml de alcohol metílico en porciones de unos 10 ml.

4.1.10. Se calienta el crisol en una estufa a 75° C durante unos 30 minutos en corriente de nitrógeno exenta de CO<sub>2</sub>.

4.1.11. Se enfría el crisol en un desecador durante 10 minutos.

4.1.12. Se prepara una muestra en el portamuestras rotatorio del aparato de difracción de rayos X.

4.1.13. En el aparato de difracción de rayos X se utilizan las ranuras de difracción y de convergencia de 1°, la ranura de 0,2 mm de recepción. La velocidad de registro de 1/8° por minuto y la constante de tiempo de 8 segundos; la velocidad de la carta será de 800 mm/hora. Utilizar la discriminación de altura de impulsos para eliminar la fluorescencia del hierro. Emplear un contador proporcional.

4.1.14. Registrar desde  $2\theta = 30^\circ$  hasta  $2\theta = 37^\circ$ .

4.1.15 Tomar como altura del fondo la altura media entre 30,125° y 30,25°.

4.1.16. Medir el ancho a la mitad de la altura del ferrito en (002) por ejemplo, será 36 mm y estará sobre 32,37° (fig. 2).

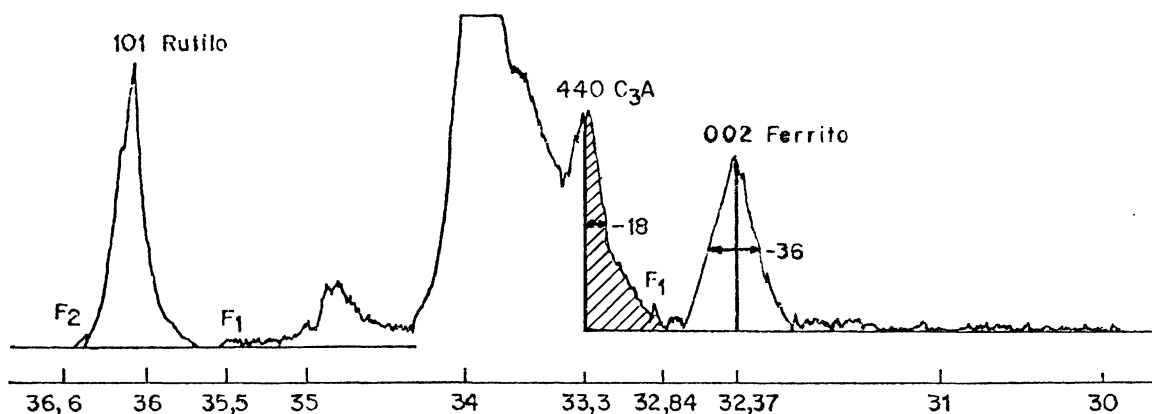


Fig. 2

4.1.17. A la mitad de la altura del pico del C<sub>3</sub>A se toma la distancia obtenida como mitad del ancho que nos indica la posición angular de la altura; por ejemplo altura:

$$115/2 = 57,5 \text{ a } 18 \text{ mm}$$

que corresponde a 33,3°.

4.1.18. La mitad de la distancia entre 32,37° de la altura del pico del ferrito (002) y la del aluminato en 33,3°. Será donde se comenzará el registro del C<sub>3</sub>A

$$(33,30 - 32,37)/2 = 0,93/2; \quad 32,37 + 0,47 = 32,84^\circ$$



**4.1.19.** Con el goniómetro parado en dicha posición-fondo primero del  $C_3A$ ,  $F_1 = 32,84^\circ$  se obtendrán las cuentas por segundo durante 3 minutos, 40,8 segundos.

**4.1.20.** Con el goniómetro fijo en  $35,5^\circ$  se obtienen las  $C/S$  durante la mitad del tiempo de barrido, es decir en este caso durante 4 minutos 24 segundos.

**4.1.21.** Con el goniómetro fijo en  $36,6^\circ$  se obtienen las  $C/S$  durante 4 minutos 24 segundos.

**4.1.22.** Con el goniómetro barriendo desde  $32,84^\circ$  hasta  $33,3^\circ$  se obtendrán las cuentas del barrido de las cuales se restarán las del fondo.

**4.1.23.** Se registra desde  $35,5$  hasta  $36,6^\circ$  el pico (101) del rutilo, se obtendrán las  $C/S$  del barrido de las cuales se restan las de la suma de los fondos obtenidos en 4.1.20. y 4.1.21.

**4.1.24.** Se repiten otras tres veces las operaciones de 4.1.19. a 4.1.23. y se obtienen las medias de las 4 lecturas.

**4.1.25.** Se saca la muestra del portamuestras, se mezcla con el residuo del crisol filtrante y se prepara otra nueva muestra. Se repiten todas las operaciones desde 4.1.14. a 4.1.24. y se obtiene la nueva media de las otras 4 lecturas.

**4.1.26.** Se hacen las medias de las obtenidas en 4.1.24. y 4.1.25. se haya el cociente de las cuentas de la mitad del pico neto del  $C_3A$  multiplicado por 2 respecto, al del rutilo (101).

**4.2. OBSERVACIONES:** Se modificó el método propuesto por CEMBUREAU introduciendo los siguientes cambios:

- a) Utilizar portamuestras rotatorio.
- b) Emplear discriminación de altura de impulsos.
- c) Utilizar el pico del rutilo (101).
- d) Eliminar el pico de  $2\theta = 29,4$  indicado en las instrucciones como de Alita ya que pertenece también al  $CaCO_3$ .
- e) Indicar que la carbonatación puede destruir al  $C_3A$ .
- f) Conservar el proceso de disolución de fases para difracción de rayos X.
- g) Utilizar como método de medida el de cuentas por segundo para integrar el área del pico, y no el de medida de alturas y base media, ya que este último tiene más errores y el primero se puede automatizar y por lo tanto despersonalizar.
- h) Habría que tomar como patrón uno de  $C_3A$ , que aún está sin definir, aunque posiblemente valga uno sintético.

### **4.3. Resultados**

Se eliminaron los resultados de 6 muestras por estar carbonatadas.

Rutilo (101)	Muestra	Barrido	Fondo 1	Fondo 2	Area C/S
Carbonatadas	1-1	412	164	154	94
	1-2	395	148	147	100
	2-1	450	176	171	103
	2-2	455	176	174	105
	3-1	433	174	181	78
	3-2	460	187	190	83
	4-1	353	131	133	89
	4-2	353	137	135	81
					$\bar{X} = 85$

C <sub>3</sub> A (440)	Muestra	Barrido	Fondo 1	Fondo 2	Area C/S
	4-1	201	148		106
	4-2	212	154		116
					$\bar{X} = 111$

$$C_3A/Rutilo = 111/85 = 1,3$$

La media de siete laboratorios fue 1,09 y el  $S = 0,15$ .

**4.3.1. OBSERVACIONES:** Este método estaba falto de detalles importantes para evitar errores por lo cual parte de las muestras estaban fuertemente carbonatadas. Al atenernos al método original sin discriminación de altura de impulsos y sin rotar las muestras los errores se hacen notables.

## 5. ANALISIS DEL CLINKER

CaO = 65,7 %	MgO = 1,8 %
SiO <sub>2</sub> = 21,5 %	SO <sub>3</sub> = 0,8 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5,0 %	K <sub>2</sub> O = 0,8 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 3,6 %	Na <sub>2</sub> O = 0,1 %

### CALCULO POTENCIAL DE BOGUE MODIFICADO PARA LOS SULFATOS ALCALINOS

$$SO_{3R}^0 = SO_{3(ANALISIS)} - SO_{3(K_2SO_4)} = 0,80 - 0,68 = 0,12$$

$$K_2SO_4 = 1,85 \cdot K_2O = 1,48$$

$$Na_2SO_4 = 1,77 \cdot SO_{3R} = 0,21$$

$$C_4AF = 10,90$$

$$C_3A = 7,20$$

$$19,79$$

$$C_3S = 64,50$$

$$C_2S = 13,50$$

$$CaO = 0,5$$

$$78,5$$

## 6. COMPARACION DE RESULTADOS

	$C_3S$	+	$C_2S$	+	$CaO$	=	$\Sigma_S$
Potencial	64.5		13,5		0.5		78,5
I.E.T. Microscopía	61.7		13.7				75.4
Cembureau Microscopía	68.0		9.2				77.2
Cembureau S =	2.8		2.6				—
I.E.T. Disolución Fases							80.3
I.E.T. S =							0,34
Cembureau Disolucion Fases							80.0
Cembureau S =							0.8

	$C_3A$	+	$C_4AF$	+	$K_2SO_4$	+	$Na_2SO_4$	=	$\Sigma_{AFS}$
Potencial	7.2		10,9		1.48		0.21		19,8
I.E.T. Microscopía	5.3		17.9						23,2
CEMBUREAU	5.3		16.7						22
CEMBUREAU S =	1.5		1.5						
I.E.T. Dis. Fases	6.5		13.11						19,5
I.E.T. S =	0,5		0,90						
CEMBUREAU Dis. Fases	6.6		13.20						19,8
CEMBUREAU S =	0.8		1.4						

### 6.1. OBSERVACIONES

Para nuestro caso (I.E.T.c.c.) tenemos que en la disolución de fases es menor la desviación tipo (S), que la media del Cembureau, suceso que suele darse en las estadísticas, ya que las variaciones siempre son mayores entre dos laboratorios que en los resultados de uno solo.

Comparando los resultados obtenidos por microscopía y por disolución de fases, se observa que la desviación tipo es menor para la disolución de fases (con metanol-salicílico) que para la microscopía. Hay varios motivos para que así sea, por ejemplo, que la muestra es más representativa químicamente, que ópticamente; que la microscopía óptica da más  $C_4AF$  porque confunde otros componentes con vidrio; que las otras técnicas químicas y D.R.X. distinguen.

Debido al templado que sufre el clinker en el proceso de enfriamiento, es sabido, que el aluminato tricálcico cristalizado disminuye cuando éste es energético. Así no es de extrañar que el resto de la fase líquida, sea más pobre en hierro y cal, y se identifiquen en microscopía como vidrio. Este aluminato amorfo químicamente se ataca menos por la sacarosa que el aluminato original, lo cual implica también unos resultados más altos del ferrito aluminato; dichos resultados los da mayores microscopía, después la disolución metanol/salicílico y luego el cálculo de Bogue; D.R.X. daría resultados intermedios entre microscopía y Bogue.

Con el aluminato tricálcico los resultados más bajos los da microscopía (por su difícil identificación y por que no se puede observar cuando está en forma vitrea); luego mayores el método disolución metanol/salicílico/sacarosa (que distingue mejor aun en forma microcristalina al aluminato del ferrito); después crecientes los de difracción de rayos X y los más altos los da el cálculo de Bogue (que no tiene en cuenta que parte de la alúmina se disuelve en la alita y que

la composición de la fase ferrítica no corresponde a  $C_4AF$  y a veces tiene otra composición que lleva más alúmina).

Tanto la D.R.X. como la microscopía y el método de disolución metanol/salicílico no distinguen normalmente la existencia de pequeñas cantidades de sulfatos alcalinos y afthitalitas (6) que sin embargo tienen importancia en el falso fraguado (7). Se pueden identificar y distinguir por espectrometría de infrarrojos, y también dosificar (8). Por microscopía óptica se da más silicato tricálcico del teórico y también sucede lo mismo por disolución de fases (la suma de silicatos es mayor en los resultados). Por difracción de rayos X la dosificación es extraordinariamente complicada por los distintos sistemas de cristalización de la alita –(habría que tener un patrón de cada tipo de alita analizada)–. Creemos que en este caso la realidad es que sí hay, más alita que la indicada por el cálculo de Bogue. Esto se puede confirmar por observación microscópica de clínkeres analizados por vía química. Los resultados son siempre mayores para la alita microscópica que para la del cálculo de Bogue. Sucede igual por disolución de fases ya que la suma de silicatos es mayor que la teórica.

Por difracción de rayos X (D.R.X.) se pueden mejorar algo los resultados hasta ahora obtenidos de la determinación del silicato bicálcico. Las interferencias de la alita sobre la belita son numerosas, su cristalinidad es baja y la intensidad del pico utilizado para su identificación es pequeña, todo lo anterior hace que los resultados obtenidos por difracción de rayos X no sean muy fiables para el análisis cuantitativo de la belita.

Normalmente con obtener un contenido alto de alita se consigue un buen cemento y esto es fácil de controlar por todas las técnicas de análisis.

La determinación de aluminato tricálcico tiene mucha importancia para los cementos resistentes al ataque por sulfato cálcico. Se puede realizar más rápidamente más económicamente y más fiablemente por disolución del clínker en metanol salicílico y posterior extracción con sacarosa. Creemos que este método debería de estar normalizado para el control de cementos tipo P.Y. en vez del de Bogue que da resultados negativos para el  $C_3A$  en este caso y el de D.R.X. extraordinariamente largo y complicado.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) J. M. FERNANDEZ PARIS: Microscopía del clínker de cemento portland I.E.T.c.c. (1968) Madrid.
- (2) S. TAKASHIMA: Semento Gijutsu Nempo XII, p. 12-13 (1958).
- (3) F. TRIVIÑO: Aplicación del método de Takashima al estudio y separación de las fases aluminio ferríticas del clínker ION XXXI n.º 364 p. 628-629 (1971) Materiales de Construcción n.º 143 (1971)
- (4) P. LUXAN: Procedimiento para la obtención cuantitativa del residuo al tratamiento salicílico-metanólico, n.º 162 de Materiales de Construcción (1976).
- (5) F. NELOYE y N. LOUARN: Etude mineralogique des clinkers par Analyse Chimique Rationnelle. Bull. de Liaison des Labos Routieres Petch n.º 50 (42-43) 1971.
- (6) F. TRIVIÑO: Segregación de álcalis en pastas de cemento. Revista de Ciencia aplicada n.º 111 (1966) y Revista de Materiales de Construcción n.º 123 (1966).
- (7) T. VAZQUEZ Y O. FERNANDEZ: Contribución al conocimiento del falso fraguado. Efectos de la langbenita cálcica producida durante la clínkerización. Cuaderno de Investigación n.º 34 (1981).
- (8) P. I. DE LA CRUZ MORALES: Estudio del falso fraguado del cemento producido por aireación. Influencia de los sulfatos. Tesis de licenciatura. Universidad Complutense de Madrid (1983) (no publicado)