

USO DE BOGUE, MICROSCOPIA, DRX Y RIETVELD PARA UNA COMPLETA CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL CLINKER

María Beatriz Silverii¹, Alejandra Tironi¹, Edgardo Fabian Irassar¹

¹ Facultad de Ingeniería, CIFICEN (CONICET-CICPBA-UNCPBA), Olavarría, Argentina, .
beatriz.silverii@fio.unicen.edu.ar, atironi@fio.unicen.edu.ar, firassar@fio.unicen.edu.ar

RESUMEN

El clinker es el principal componente del cemento Portland. Conocer la composición química y mineralógica contribuye a invertir en eficiencia y mejorar la calidad del producto obtenido. Uno de los métodos standard usado para el análisis del clinker es el cálculo estequiométrico de Bogue. El cálculo de Bogue supone que la alita, la belita, la ferrita y el aluminato son las únicas fases presentes y todas son puras, en la práctica todas estas fases contienen impurezas. El objetivo de este trabajo es mostrar cómo el uso conjunto de Bogue, microscopía óptica, difracción de rayos X (DRX) y el método Rietveld, permiten ampliar el conocimiento de la composición mineralógica y estructural del clinker. Se determinó la composición química de seis clinkers y se cuantificaron las fases mineralógicas. Se concluye que el uso conjunto de estas técnicas confiere una mejor determinación de la composición y estructura mineralógica, fundamental para la toma de decisiones.

Palabras claves: clinker, composición mineralógica, Bogue, Rietveld, microscopía óptica.

INTRODUCCIÓN

El clinker es el principal material en la fabricación de cemento pòrtland. Conocer la composición química, el porcentaje de cada una de las fases presentes, como las relaciones entre ellas, contribuye a invertir en eficiencia y mejorar la calidad del producto obtenido. Analizar los tamaños y formas relativas de los cristales observados, sus posiciones relativas, la inclusión dentro de los cristales, la naturaleza del material intersticial, inclusive la forma de los poros formados dentro de clinker permiten recopilar información que contribuye a saber sobre el origen del mismo, así como también brinda datos importantes que hablan de la eficiencia en la forma que se produce la cocción en el horno [1]. Los métodos de análisis más comunes para cuantificar las fases que componen el clinker son: métodos químicos, microscopía óptica y difracción de rayos X (DRX).

Uno de los métodos químicos standard usado para el análisis del clinker, y que está basado en la composición química, es el cálculo estequiométrico de Bogue. Este método por sí solo no puede usarse como una herramienta analítica de medición, ya que asume que las fases resultantes son puras, cuando en realidad son soluciones sólidas, además de no considerar posibles impurezas. El cálculo de Bogue supone que la alita, la belita, la ferrita y el aluminato son las únicas fases presentes y todas son puras. Por lo tanto si bien proporciona una composición potencial, en la práctica, todas estas fases contienen impurezas que alteran sus proporciones en el clinker [2].

Cuando el método usado es la microscopía óptica, se utiliza el recuento de puntos para determinar la distribución de fases. Los errores pueden derivar de las muestras mal preparadas, de la presencia de inclusiones demasiado pequeñas para ser observadas por esta vía y también de la incorrecta identificación de las fases por parte del técnico, quien debe realizar el trabajo de manera meticulosa y responsable. Los errores debidos al conteo estadístico dependen de la cantidad de puntos, del tamaño de la rejilla utilizada y del tamaño de grano de las fases. Este método brinda resultados altamente confiables para las fases alita y belita, así como para los intersticios, asumiendo que no hay inclusiones demasiado pequeñas que no puedan ser observadas [3]. Por otro lado, la diferencia en la cantidad de alita medida por microscopía y la calculada usando Bogue, proporciona información sobre los procesos de formación y disociación en el clinker. Por ejemplo, si la zona de combustión se encuentra en condiciones severas de reducción, el Fe_2O_3 se reduce a FeO [1]. Este óxido puede reemplazar al CaO en las fases cristalinas [2], aumentando el porcentaje determinado mediante microscopía óptica respecto al determinado por Bogue. Algunos cristales de alita también contienen una gran cantidad de inclusiones que contribuyen a aumentar esta diferencia [4].

Un método confiable, preciso y reproducible para cuantificar el porcentaje de fases presentes en el clinker es utilizar DRX en combinación con el método de Rietveld. Este método se basa en comparar las intensidades calculadas a partir de un modelo de la estructura cristalina de cada fase presente y porcentaje, con las intensidades del patrón de DRX medido, utilizando el método de mínimos cuadrados [4]. Para esto es fundamental una correcta asignación y descripción de las estructuras cristalinas. Los métodos DRX-Rietveld y microscopía óptica-conteo de puntos, coinciden bastante bien en el caso de la cuantificación de las fases alita y belita. En el caso de C_3A y C_4AF no sucede lo mismo, ya que cuando se analizan en el microscopio estas fases generalmente no pueden ser separadas, sí es posible cuantificarlas utilizando el método DRX-Rietveld [2]. El objetivo de este trabajo es mostrar cómo el uso conjunto de Bogue, microscopía óptica, DRX y Rietveld permiten ampliar el conocimiento de la composición mineralógica y estructural del clinker, fundamental para la toma de decisiones en cuanto a calidad y productividad.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se estudiaron seis clinkers (C1 a C6) producidos en Argentina en diferentes condiciones de operación. En la Tabla 1 se presenta la composición química determinada por fluorescencia de rayos X.

Tabla 1: Composición química de los clinkers, expresada como % en masa de los principales óxidos.

Clinker	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
C1	62,11	21,35	3,88	5.28	3,58	0,55	0,56	0,43
C2	63,52	21,17	3,29	4.01	4,99	0,30	0,31	0,16
C3	63,31	20,67	3,76	3.83	4,80	0,54	0,37	0,46
C4	63,41	21,39	2,82	4.99	3,61	0,59	0,53	0,42
C5	63,08	21,05	3,63	4.18	4,78	0,37	0,38	0,27
C6	62,41	20,83	4,00	5.06	3,80	0,67	0,49	0,49

Composición mineralógica por Bogue

Se determinó la composición potencial de fases de los clinkers utilizando los resultados del análisis químico (Tabla 1), por medio del cálculo de Bogue [3]. El cálculo de Bogue supone que la alita, la belita, la ferrita y el aluminato son las únicas fases presentes y todas son C_3S , C_2S , C_4AF y C_3A puras.

Composición mineralógica por microscopía óptica

Para determinar la composición mineralógica de los clinker mediante microscopía óptica fue necesaria una adecuada preparación de las muestras. Este proceso comenzó con el cuarteo de las mismas hasta un tamaño representativo de 400 gr. Luego, lo obtenido se trituró hasta un tamaño de partículas a un rango de 1 a 4 mm. El posterior tamizado se realizó con tamices de malla cuadrada de apertura 0,6, 2,4 y 4,8 mm. Las muestras finales a impregnar con resina epoxi resultaron de la mezcla con porcentajes finos e iguales de cada fracción que quedó retenida en los respectivos tamices, de tal manera que el tamaño máximo de partícula fue de 4,8 mm. Para obtener mejor calidad en las muestras, luego de impregnarlas en la resina epoxi con endurecedor, se las trató en un desecador conectado a una bomba de vacío. Después de 24 h y ya secas, se las seccionó longitudinalmente, realizando siempre la limpieza con alcohol isopropílico. La fase final de la preparación incluyó pulido de las mismas utilizando discos de carburo de silicio: #220, #500, #1000 y por último pasta de pulido de 6 micrones usando nuevamente alcohol isopropílico. Los discos de Clinker embebidos en resina y ya pulidos se sumergieron en nital durante 30 segundos, y luego en solución de KOH 0,1M durante 10 segundos, a temperatura ambiente para lograr una coloración preferencial de las fases durante su examen bajo el microscopio.

Las imágenes se obtuvieron a partir del uso de un microscopio óptico, con ocular de 10x y objetivo con aumento 20x, que al ser combinados proporcionaron un aumento de 200x. A partir de las mismas se realizó el conteo de las fases presentes considerando incrementos escalonados que permitieron cubrir toda la superficie de las muestras analizadas. Para cada una se contabilizaron más de 1000 intersecciones que junto a una hoja de conteo permitieron registrar la cantidad de cada fase presente. También se pudieron medir el tamaño de las fases, teniendo en cuenta una cantidad representativa de distintos sectores del clinker.

Composición mineralógica por DRX y el método Rietveld

Se separó una porción de la muestra representativa de cada uno de los clinkers y se molió en molino de ágata hasta pasar por tamiz 45 micrones. A estas muestras se les realizó DRX. Los patrones de DRX se registraron en geometría de reflexión Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) en un difractómetro X'Pert (PANalytical B.V.) usando radiación monocromática de $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) operando a 45 kV y 30 mA. Los datos se recogieron entre 5 a $60^\circ 2\theta$ mediante un scan por paso. A partir los difractogramas obtenidos se realizaron los análisis cuantitativos de las fases mediante el método de Rietveld, utilizando el paquete de software High Score Plus. Los parámetros generales que fueron refinados son: factor de escala de fase, antecedentes, coeficientes, parámetros de celdas unitarias, error de desplazamiento cero, parámetros de forma de pico y coeficiente de orientación preferencial. Para identificar las fases presentes se utilizaron los archivos de difracción de polvo COD (por sus siglas en inglés, crystallography open database).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Método de Bogue

En la Tabla 2 se informan los porcentajes de fases determinadas por Bogue en los clinkers a partir de la composición química informada en la Tabla 1. Las muestras C1 y C6 con el mayor contenido de Al_2O_3 en su composición química (Tabla 1), presentan el mayor contenido total de fases alúminicas ($C_3A + C_4AF$), como era de esperar considerando las características del cálculo. Estas muestras también presentan el menor contenido de fases $C_3S + C_2S$, debido a que tienen el menor contenido de CaO en su formulación. La suma de las fases C_3S y C_2S supera el 75 % en todas las muestras excepto en C1 y C6. C1 presenta el menor contenido de C_3S y C3 el mayor contenido de C_3S según el cálculo de Bogue.

Tabla 2: Porcentaje (m/m) de fases mineralógicas en clinkers determinado utilizando cálculo de Bogue.

Clinker	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
C1	48,8	24,4	7,9	10,9
C2	63,2	13,0	2,2	15,8
C3	66,7	8,91	2,0	14,6
C4	55,7	19,3	7,1	11,0
C5	61,1	14,2	3,0	14,5
C6	55,0	18,3	7,0	11,6

Microscopía Óptica

La Figura 1 muestra un ejemplo de la identificación de fases en el clinker mediante la observación mineralógica por medio de un microscopio óptico, necesaria para realizar el conteo y medición del tamaño de fases. La fase alita, formada principalmente por C_3S , aparece bajo la forma de cristales bien desarrollados, de contornos hexagonales o prismáticos. La fase belita, formada principalmente por C_2S , se presenta bajo un aspecto de granos redondeados sin forma cristalina bien definida [5]. En la muestra de clinker tratada con nital, se identifican cristales de alita con bordes definidos y de un color verde azulado, cristales de belita con bordes redondeados y coloración en la gama ambar-violeta, y fase intersticial blanca, debido al ataque de las fases alúminicas con solución alcalina.

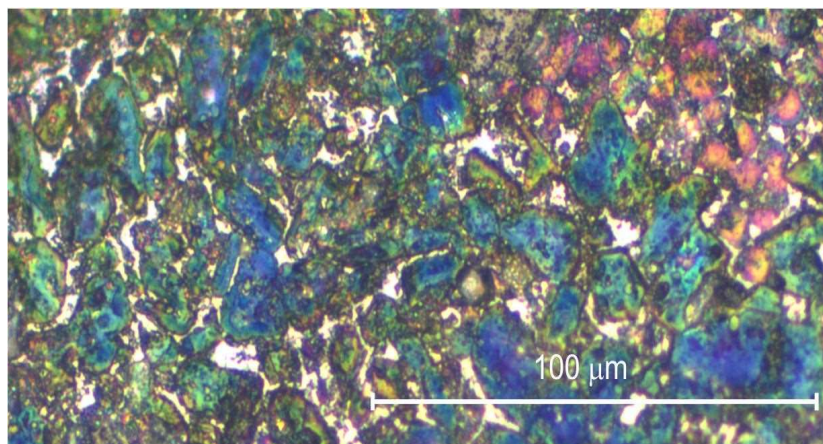


Figura 1: Imagen de la muestra C4 tratada, obtenida con microscopio óptico.

En la Tabla 3 se muestra el porcentaje de fases mineralógicas C_3S , C_2S y alúminicas, determinadas por conteo mediante microscopía óptica. La suma de las fases C_3S y C_2S

supera el 79 % en todas las muestras, obteniendo mayores porcentajes para estas fases en comparación a los resultados del cálculo de Bogue (Tabla 2). C6 presenta el menor contenido de C_3S y C5 el mayor contenido de C_3S según este método, no coincidiendo con la clasificación realizada utilizando el cálculo de Bogue. Si bien este método no permite cuantificar las fases C_3A y C_4AF , sí es posible determinar el porcentaje de la suma de ambas fases. Los resultados obtenidos posicionan a los clinkers C1 y C6 con el mayor contenido de estas fases, al igual que el método de Bogue.

Tabla 3: Porcentaje (m/m) de fases C_3S , C_2S y aluminicas en los clinkers, determinado por conteo utilizando microscopio óptico.

Clinker	C_3S	C_2S	$C_3A + C_4AF$
C1	57,5	22,8	19,8
C2	56,0	29,0	15,0
C3	54,8	33,0	12,2
C4	61,0	22,0	17,0
C5	68,0	16,0	16,0
C6	51,0	28,0	21,0

El método de microscopía óptica, además de ser utilizado para el cálculo del porcentaje de fases mineralógicas, permite medir el tamaño de los cristales de las fases C_3S y C_2S . Los valores promedios obtenidos se informan en la Tabla 4. Para los clinkers estudiados, el tamaño promedio de la fase C_3S varía entre 34 y 40 μm , mientras que la fase C_2S , de menor tamaño, varía entre 16 y 27 μm [6]. El tamaño de los cristales de alita (C_3S) y belita (C_2S) son uno de los parámetros utilizados para evaluar el proceso de cocción. Cuando las variables del proceso son apropiadas el tamaño promedio de estos cristales es de 40 μm para la alita y de 30 μm para la belita, mientras que si han sido deficientes los cristales son más pequeños, de 20 μm para la alita y de 10 μm para la belita [6]. Cuando el proceso de cocción es apropiado, el cemento elaborado con este clinker desarrolla una mayor resistencia a compresión. Para los clinkers analizados, C2 clasifica como el con mejor proceso de cocción. C5 con mayor contenido de C_3S (Tabla 3), presenta un menor tamaño de cristales, esto puede asignarse a un aumento en la velocidad de alimentación al horno, o un aumento en la velocidad de calcinación [6]. El uso de microscopía óptica, permite relacionar el porcentaje de alita y belita, y el tamaño de estos cristales, con las condiciones del proceso de cocción, a través de la gran cantidad de trabajos de investigación publicados.

Tabla 4: Tamaño promedio (μm) de las fases C_3S , C_2S en clinkers, utilizando microscopio óptico.

Clinker	C_3S	C_2S
C1	37,0	25,6
C2	39,4	30,4
C3	40,7	24,9
C4	32,4	19,9
C5	34,1	26,7
C6	25,0	16,4

DRX - Rietveld

El porcentaje de fases mineralógicas determinadas mediante DRX-Rietveld se presenta en la Tabla 5. Este método, al igual que el método de Bogue y microscopía óptica, clasifica a las muestras C1 y C6 como las de mayor contenido total de fases aluminicas ($C_3A + C_4AF$)

y el menor contenido de fases $C_3S + C_2S$, siendo entre un 1 y 2 % la diferencia con el método de microscopía óptica, y entre un 2 y 4,5 % con el método de Bogué. Aunque los valores obtenidos para los porcentajes de cada fase aluminica cuando se utilizan los métodos de DRX-Rietveld y Bogue sean diferentes, se encuentran en el mismo orden, de esto se desprende que la distribución de los elementos Ca, Si, Al y Fe supuesta en el cálculo de Bogue, no coincide exactamente con la composición de las fases identificadas mediante DRX-Rietveld, pero es una buena primer aproximación.

La suma de las fases C_3S y C_2S obtenida mediante DRX-Rietveld supera el 76 % en todas las muestras (Tabla 5), siendo este valor más cercano al obtenido mediante microscopía óptica (Tabla 3), que al obtenido mediante cálculo de Bogue (Tabla 2). Al igual que el método de microscopía óptica, el método DRX-Rietveld clasifica a la muestra C6 como la de menor contenido de C_3S y a la muestra C5 como la de mayor contenido de C_3S . La Figura 2 presenta los difractogramas de los clinkers C5 y C6 donde se aprecia la mayor intensidad de los picos asignados a la fase C_3S en el clinker C5, de acuerdo con el mayor contenido de esta fase respecto al clinker C6 determinado mediante cálculo de Bogué (Tabla 2), microscopía óptica (Tabla 3) y DRX-Rietveld (Tabla 5).

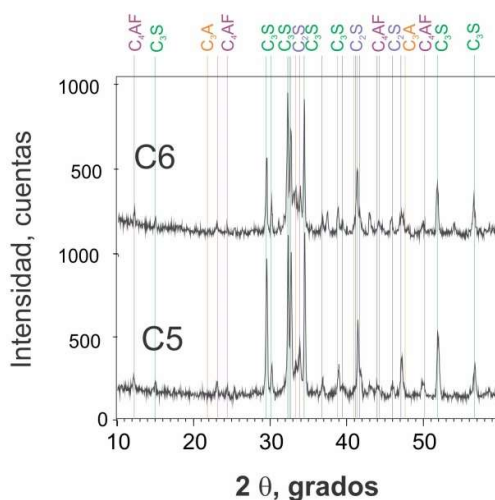


Figura 2: DRX clinkers C5 y C6.

Tabla 5: Porcentaje (m/m) de fases mineralógicas en clinkers determinado utilizando Rietveld.

Clinker	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
C1	58	18	8	13
C2	61	20	1,3	15
C3	57	30	1,6	11
C4	61	22	2,3	15
C5	68	16	1,7	14
C6	50	26,7	10,1	13

La fase alita (C_3S) puede cristalizar en diferentes polimorfos según la cantidad y tipo de especies iónicas presentes en los cristales. Mediante DRX es posible determinar el tipo de polimorfo (M1 o M3) de la relación de la intensidad de picos asignados a esta fase en el difractograma. La Figura 3 muestra la ventana angular ($28 - 35^\circ 2\theta$) y como ejemplo las intensidades de los dos picos que se encuentran entre 32 y $33^\circ 2\theta$ asignados a la fase C_3S para la muestra C1, con poca diferencia entre ambos valores, lo que permite clasificar al

polimorfo de la fase alita como M3 [7-9]. Para todos los clinkers este fue el polimorfo identificado y está de acuerdo con lo reportado por Maki y Goto [9], quienes determinaron que la cantidad de MgO y SO₃ en el clinker influyen en el polimorfo obtenido, en este caso donde los clinkers tienen un contenido de SO₃ menor al 1 % y de MgO mayor al 2 % (Tabla 1), el polimorfo obtenido sería M3.

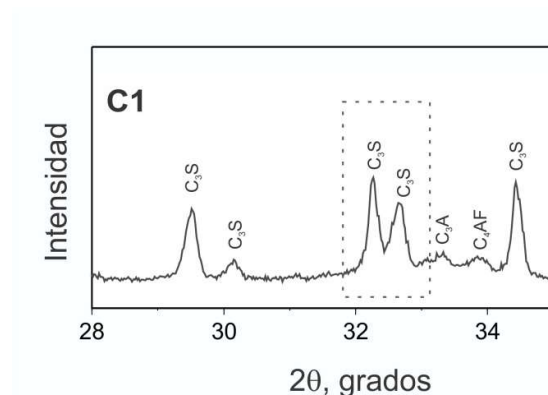


Figura 3: DRX clinker C1, ventana 28 a 34° 2θ.

CONCLUSIONES

El cálculo estequiométrico de Bogue realizado a partir de la composición química de los clinkers, el método de conteo de fases realizado a partir de las imágenes del clinker obtenidas con microscopio óptico y el método Rietveld realizado a partir de los patrones DRX, permitieron cuantificar las principales fases mineralógicas de los clinkers estudiados.

Para las fases C₃S y C₂S la correlación de resultados fue buena entre los métodos Rietveld-DRX y microscopía óptica. El cálculo de Bogue se encuentra instalado en la industria como un método de cuantificación y proporciona una primera aproximación, el método de microscopía óptica mejora la cuantificación de fases C₃S y C₂S y amplía la información sobre el clinker, al poder medir el tamaño de dichas fases y analizar la morfología, variables que pueden relacionarse con el proceso productivo a partir su utilización sistemática. Finalmente, el método Rietveld-DRX permite el cálculo completo del porcentaje de las fases presentes, siempre y cuando la asignación de fases y la descripción de la estructura cristalina sea la correcta, además aporta información sobre el polimorfo de la fase alita. El uso conjunto de los tres métodos permite una caracterización integral y confiable del clinker, necesaria al momento de la toma de decisiones en el proceso productivo en post de obtener la calidad deseada.

REFERENCIAS

- [1] Calleja J, "Importancia de la microscopía del clinker". *Materiales de Construcción*, Vol. 22, (1972), 21-30.
- [2] Crumbie A, Walenta G, Füllmann T, "Where is the iron? Clinker microanalysis with XRD Rietveld, optical microscopy/point counting, Bogue and SEM-EDS techniques", *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, (2006), 1542-1547.
- [3] Taylor HFW, "La química de los cementos, Enciclopedia de la industria química", Ediciones URMO, (1967).
- [4] Walenta G, Füllmann T, "Advances in quantitative XRD analysis for clinker, cements, and cementitious additions", *International Centre for Diffraction Data 2004, Advances in X-ray Analysis*, Vol. 47, (2004), 287-296.
- [5] Torras AV, "Observación microscópica del clinker de cemento portland", *Materiales de Construcción*, Vol. 14, (1964), 23-30.

- [6] Campbell DH, "Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker", segunda edición, Portland Cement Association, (1999).
- [7] Le Saoût G, Kocaba V, Scrivener K, "Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement", Cement and Concrete Research, Vol. 41, (2011), 133-148.
- [8] Courtial M, De Noirfontaine MN, Dunstetter F, Gasecki G, Signes-Frehel M, "Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement: a fast visual identification of structure and superstructure", Powder Diffraction, Vol. 18, (2003), 7-15.
- [9] Maki I, Goto K, "Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker". Cement and Concrete Research, Vol. 12, (1982), 301-308.