

Exámen de clinker para cemento portland por difracción de Rayos X

DIVISION INVESTIGACIONES CIENTIFICAS A. N. C. A. P.

Quím. Ind. CARLOS R. PIRIZ MAC-COLL, Bach. LUIS A. ESCARCENA

Trabajo realizado como alumnos del Curso "Elementos de Cristalografía de Rayos X" dictado por el Profesor Dr. Sven Furberg en el Instituto de Física de la Facultad de Ingeniería, como parte de un Programa de Asistencia Técnica de UNESCO.

INTRODUCCION

La aplicación de la técnica de difracción de Rayos X a problemas de investigación y técnicos de cemento portland, data de 1927; este método combinado con otros, ha contribuido grandemente al mejor conocimiento de tan importante material de uso técnico.

Las contribuciones a que nos referimos pueden ser divididas en la siguiente forma:

- a) Identificación de las fases aisladas del clinker y cemento.
- b) Estudio de la estructura cristalina de los constituyentes.
- c) Estudio del proceso de la formación del clinker.
- d) Estudio del proceso de hidratación del clinker y cemento.
- e) Método analítico cuali y cuantitativo de estos materiales.

* * *

a) La identificación de las fases aisladas del clinker es una etapa ya sobrepasada. La especificidad del diagrama de difracción hace de este método la prueba física más contundente para la identificación de una sustancia.

Las distintas fases de un clinker o cemento, reconocibles al microscopio han podido ser identificadas por su diagrama de difracción comparado con el correspondiente a sustancias puras. Por ejemplo, una de esas fases, la alita, constituyente fundamental del clinker, fué considerada hipotéticamente por Le Chatelier como constituida por silicato tricálcico. Posteriormente Jänecke y otros investigadores alemanes consideraron a la

alita, constituida por un silico-aluminato cálcico que denominaron la jäneckeita.

Se planteó una interesante controversia científica a este respecto y el problema quedó resuelto gracias a la aplicación del método de difracción de Rayos X, con el cual se comprobó que la fase denominada alita aislada del clinker era silicato tricálcico. Guttman y Gille en Alemania y Brownmiller y Bogue en USA, llevaron a cabo tal comprobación que resulta muy significativa en la historia de la aplicación de los Rayos X al cemento.

Similarmente, la difracción de Rayos X, ha sido usada para determinar la naturaleza de los otros constituyentes del clinker: silicatos dicálcicos, aluminio-ferrito tetracálcico, óxidos de magnesio y calcio, etc.

b) La estructura cristalina es un factor preponderante en la determinación de las propiedades de un sólido. La teoría más aceptada acerca del comportamiento del cemento portland frente al agua, debida a E. Brandenberger, es una teoría cristaloquímica. Según dicho autor, las redes de los principales componentes del cemento son poco estables por ser anormalmente bajos, en las condiciones ambientes, los números de coordinación de algunos de sus cationes, por ejemplo, calcio y aluminio y por la existencia de huecos estructurales en la conformación cristalina. Estas características explicarían la hidráulicidad del cemento.

La determinación de la estructura cristalina de algunos compuestos químicos existentes en el cemento, como el ferrito-aluminato tetracálcico, C_4AF , y el trialu-

minio pentacálcico, C_5A_3 , son los puntos de apoyo experimentales de la teoría. Los estudios sobre aluminato tricálcico, C_3A , y trialuminato sódico octocálcico, NC_8A_3 , mantienen algunas dudas, en lo que respecta a la concordancia a la teoría de E. Brandenberger. Las estructuras de los silicatos fundamentales: el silicato tricálcico, C_3S , y las tres variedades o cuatro: α_1 , (γ α_2) β y γ del silicato dicálcico, $\alpha - C_2S$, $\beta - C_2S$, $\gamma - C_2S$, no han sido totalmente esclarecidas aún. Se conocen los diagramas de polvo de todas estas sustancias con una relativa seguridad, pero para poder deducir la estructura cristalina, es necesario obtener cristales adecuados, cosa bastante difícil en ciertos casos. No obstante, ya se han relatado técnicas para obtener cristales de C_3S de un milímetro de longitud y de beta dicálcico mayores aún.

La determinación completa de la estructura cristalina de los constituyentes del cemento, como la de cualquier otra sustancia, involucra problemas de obtención de las mismas en gran pureza y cristalización convenientes, un tratamiento cristalográfico clásico y por difracción de rayos X, que exigen una alta especialización teórica y práctica.

Podríamos decir que este tipo de trabajo constituye una frontera de investigación sobre cemento, en la cual los métodos de difracción de rayos X aportan una amplia contribución.

c) Los trabajos de Van Valkenburg y Mc Murdie del National Bureau of Standards en USA culminaron esfuerzos para lograr un equipo que permitiera obtener diagramas de difracción a temperaturas hasta $1500^\circ C$. Con tal equipo se logró por primera vez, obtener el diagrama de polvo del $\alpha - C_2S$ y confirmar su transformación en beta por enfriamiento, con punto de transformación enantiomórfico que había sido determinado por análisis térmico en $1420^\circ C$.

Otro ejemplo es el estudio de la importancia del enfriamiento del clinker en relación a las cantidades de beta y gamma dicálcico y el fenómeno de la pulverización espontánea.

Resumiendo, con la posibilidad de obtener diagramas a distintas temperaturas, se pueden lograr informaciones experimentales directas, sobre las relaciones de estabilidad de las diversas sustancias existentes en un clinker.

d) La comparación de los resultados de la difracción de rayos X sobre los productos de hidratación con los del cemento mismo, y la identificación de los compuestos formados en este proceso, ha sido encarada.

Los resultados obtenidos con los aluminatos cálcicos indican que estos compuestos cuando se hidratan dan lugar a la formación de una serie de capas de hidróxido de calcio e hidróxido de aluminio con moléculas de agua interpuestas. Esta comprobación concuerda con las generalidades de la teoría de Brandenberger.

Algunos autores consideran probado que el aluminato tricálcico hidratado con doce moléculas de agua, de importante papel en la constitución del cemento hidratado, está constituido por una mezcla de dos aluminatos hidratados hexagonales, el $C_3A \cdot 8 H_2O$, y el $C_4A \cdot 13 H_2O$, que se disponen en estructuras estratificadas.

Con los productos de hidratación de los silicatos el problema es más complicado, no obstante se tiene noticia de la realización de estudios sobre varios productos naturales y sintéticos relacionados con el cemento.

e) El criterio seguido en la identificación de las fases del clinker (parágrafo a) anterior) constituye un análisis cualitativo. Si bien fué utilizado este criterio como método de investigación, al principio, combinado con separaciones previas para aislar las fases a identificar, puede aplicarse también como método analítico sobre muestras de clinker no fraccionadas cuya composición interesa controlar.

El método consiste en obtener el diagrama de polvo del clinker problema, calcular los espaciados correspondientes y observar su coincidencia con los de sustancias que puedan formarlo. Los espaciados de las sustancias puras capaces de integrar el clinker deben ser pues conocidos y así lo es hasta un cierto grado a través de trabajos de varios autores, cuyos datos pueden encontrarse resumidos en el archivo de cartillas correspondientes, publicadas por la American Society for Testing Materials.

Siendo los diagramas de difracción de mezclas de cristales la estricta adición de los diagramas de los componentes, puede intentarse resolver mezclas de hasta cierto grado de complejidad, por la selección de máximos no coinciden-

tes que correspondan a los diversos componentes. Esta tarea en un clinker constituido por diez o más sustancias presenta serias dificultades que limitan las posibilidades del método.

Cuanto más componentes tiene una mezcla, más difícil resulta encontrar líneas que provengan de una sola sustancia y por lo tanto que permitan asegurar la identificación e intentar la comparación cuantitativa. Es necesario comenzar con condiciones de trabajo que aseguren muy buena resolución, de modo de aprovechar todas las diferencias existentes entre los espaciados. Varios resortes técnicos pueden intentarse para obtener máxima resolución y declaramos que nosotros, en nuestro trabajo actual, no los hemos agotado.

Además, en este problema del clinker, estamos en presencia de un grupo de sustancias que tienen espaciados muy similares, encontrándonos con la coincidencia de la mayoría de las líneas principales.

Otro problema es el de ciertas dudas en los datos correspondientes a las sustancias puras. Las discrepancias entre los autores en cuanto a los espaciados que corresponden al β - C_2S y γ - C_2S , no están debidamente aclaradas.

Además en la técnica de preparación de cemento se producen interacciones físicas entre los sólidos, dando lugar a soluciones sólidas, cristales mixtos o simples alteraciones orientativas en las redes de una sustancia por presencia de otras, de modo que resultan espaciados alterados que pueden conducir a engaños.

La comprobada presencia de materiales vítreos en el clinker es otra causa de cierta incertidumbre; es sabido que puede prepararse un material vítreo que produce el mismo diagrama de difracción que el C_3A .

Además estas sustancias vítreas poseen propiedades semicristalinas que producen un aumento de background que enmascara líneas de baja intensidad.

También contribuye a complicar las interpretaciones el ensanchamiento de líneas causado por la extremada finura que pueden alcanzar algunos materiales del clinker. Cristales demasiado pequeños pueden producir ensanchamientos de líneas que a tamaños normales deberían ser máximos de baja amplitud.

La baja sensibilidad del método de identificación de sustancias en mezclas

de difracción de rayos X, es mencionada, por distintos autores, como una de las limitaciones más grandes del método. Un estudio de Brown Miller y Bogue ha llevado a fijar los límites de concentraciones detectables en:

| | |
|------------------|-------|
| C_2S | 8 % |
| β - C_2S | 15 " |
| C_3A | 6 " |
| C_4AF | 15 " |
| CaO | 2,5 " |
| MgO | 2,5 " |

Este trabajo es de 1930 y entendemos que sería conveniente revisarlo en consideración a los adelantos técnicos actuales. Por ejemplo en la experimentación realizada por nosotros, podemos reconocer el C_4AF en cantidades fijadas por métodos químicos en menos de 10%.

Frente a estas limitaciones inherentes al problema encarado y considerando las características técnicas del equipo usado, que enseguida discutiremos, tratamos de obtener la información analítica sobre las muestras examinadas.

Análisis Cualitativo

Teniendo presente las limitaciones antedichas nos hemos propuesto practicar el análisis de clinker. Para comenzar necesitamos los datos de referencia; los diagramas de las sustancias puras que puedan existir en el clinker.

En la bibliografía, particularmente en el bien conocido libro de R. H. Bogue "The Chemistry of Portland Cement" 1945, figura la lista de estas sustancias y se dan los espaciados que el autor adopta. Nosotros hemos usado los datos del archivo de cartillas para difracción de rayos X, de American Association for Testing Materials, incluida la 6ª sección, del cual hemos extraído las cartillas correspondientes. En muchos casos la información suministrada por la cartilla ASTM coincide con la indicada por el mencionado libro, en otros la cartilla usada por R. H. Bogue ha sido sustituida por datos más recientes y seguros.

En algunos casos los datos son discordantes como ya hemos comentado. A nuestros efectos hemos adoptado un criterio uniforme como se indica más adelante pero evidentemente en esos casos se impone una resolución experimental terminante.

He aquí las cartillas consideradas; se han subrayado las elegidas en casos de existir más de una:

| Nombre de la sustancia | Fórmula | Fórmula Simplificada | Cartillas ASTM |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Oxido de calcio. | CaO | ————— | 4-0777 |
| Carbonato de calcio (calcita). | CaCO_3 | ————— | 5-0586 |
| Oxido de magnesio. | MgO | ————— | 4-0829 |
| Alfa alúmina. | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | ————— | 5-0712 |
| Beta alúmina. | $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ | ————— | 2-0921 |
| Gamma alúmina. | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | ————— | 1-1303; 1-1307 2-1420; 3-0914,5 4-0858 (1) |
| Oxido férrico. | Fe_2O_3 | ————— | 2-1165; 4-0755 6-0502 (2) |
| Dióxido de silicio. | SiO_2 | ————— | 4-0379; 50490 (3) |
| Silicato tricálcico. | $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | C_3S | 1-1024; 2-0849 (4) 3-0832 |
| Silicato dicálcico alfa. | $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ | $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ | 1-1029 |
| Silicato dicálcico beta. | $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ | $\beta\text{-C}_2\text{S}$ | 1-1012; 2-0843 3-0753; 3-0761 6-0511 (5) |
| Silicato dicálcico gamma. | $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ | $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ | 3-0776,7; 3-1083,4 (6) |
| Aluminato tricálcico. | $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | C_3A | 6-0495,6 |
| Aluminato cálcico 3/5. | $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ | C_5A_3 | 1-1057; 2-0912 3-0149 (7) |
| Silicato cálcico potásico. | $\text{K}_2\text{O} \cdot 23\text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$ | $\text{KC}_{23}\text{C}_{12}$ | (8) |
| Aluminato de magnesio. | MgAl_2O_4 | MA | 5-0672 |
| Ferrito de magnesio. | MgFe_2O_4 | MF | 1-1114 ; 1-1120 (9) |
| Oxido de hierro y calcio 1/2. | $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | C_2F | 2-0936,7 |
| Ferrito-aluminato tetracálcico. | $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | C_4AF | 1-1068; 2-0965 (10) |
| Aluminato potásico. | KAlO_2 | KA | 2-0897 |
| Aluminato sódico. | NaAlO_2 | NA | 2-0985 |
| Aluminato sódico cálcico 3/8. | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ | NC_8A_3 | 2-0929 |

(1) Se eligen la 1-1307 por coincidir con el espaciado presentado por R. H. Bogue y la 4-0858 por su fecha de realización, 1950.

(2) Se elige la correspondiente al mineral hematita y no las de las variedades alotrópicas gamma y delta, porque sólo hay datos de haberse reconocido en los clinkers, el primero.

(3) Dióxido de silicio; se elige la del cuarzo alfa por las mismas razones citadas en (2).

(4) Se eligió la subrayada porque teniendo en cuenta que los espaciados de todas ellas son similares, la 2-0849, incluye referencias que coinciden con las adoptadas por R. H. Bogue.

(5) Se eligen la 2-0843 por coincidencia con el espaciado y referencias usado por Bogue y la 6-0511 por ser de reciente realización.

(6) Se eligió la subrayada porque sin presentar grandes diferencias la elegida es de realización más reciente.

(7) Se eligió la subrayada por contener las referencias y espaciados usados por R. H. Bogue.

(8) Solamente se disponen de los datos suministrados por Bogue. No hay cartilla ASTM.

(9) Se eligió la subrayada por datos más recientes y buena coincidencia con los suministrados por R. H. Bogue.

(10) Se eligió la subrayada por coincidencia con los datos suministrados por R. H. Bogue. La 1-1068 es incompleta.

* * *

En un trabajo interno realizado para la División Investigaciones Científicas de Ancap nos propusimos obtener la información posible de la aplicación de la técnica de análisis por difracción de Rayos X a la composición de una serie de muestras de clinkers experimentales y uno obtenido en la nueva fábrica de la ANCAP en el Dpto. de Lavalleja.

Las muestras de clinkers experimentales fueron obtenidas en este Laboratorio

de Investigaciones Científicas y corresponden a ensayos exitosos de fórmulas para obtener clinkers con materias primas nacionales.

De estos clinkers se había hecho el estudio químico y físico-mecánico y resultaba de interés confirmar y ampliar lo más posible el conocimiento que sobre ellos se tenía.

He aquí las copias fotográficas de los Debyeogramas y difractogramas obtenidos de dos de esas muestras: las designadas con los símbolos F-3 y Fábrica.

El equipo usado fué Philips PW1010 con radiación Cu-K.

En los difractogramas se han usado varias regulaciones para identificar y comparar los máximos.

Los Debyeogramas se obtuvieron en cámaras Philips. $d = 114.83$ mm.

Se realizaron diagramas de sustancias tipo para controlar los equipos y determinar factores de corrección.

Con estos resultados experimentales se comienza la comparación con los espaciados conocidos de las sustancias que pueden existir en el clinker.

De una primera comparación quedan eliminadas una serie de sustancias que o bien no existen en el clinker, o sus espaciados están alterados o están presentes en concentraciones inferiores a los límites mínimos de detección por este método; las líneas principales de los espaciados correspondientes no están en el espaciado experimental.

Eliminadas las anteriores quedan otras sustancias cuyos espaciados presentan una concordancia de las líneas principales que aconsejan una comparación más detallada. A estos efectos se ha confeccionado una planilla de manera de asignar cada línea del espaciado de las sustancias consideradas a la coincidente del espaciado de clinker. En ellas nos encontramos que en las horizontales figuran todas las contribuciones a cada línea; la mayoría de estas líneas resultan ser máximos superpuestos de varias sustancias.

Toda la información experimental referente a una muestra está condensada en las dos primeras columnas de cada planilla y consiste en: ángulo 2θ , valor de d y símbolos indicadores de la intensidad relativa. Estos símbolos adoptados para indicar la intensidad relativa de las líneas son:

D — débil; DD — muy débil
A — ancha; AA — muy ancha.
M — media;
F — fuerte; FF — muy fuerte.

La coincidencia obtenida entre los datos del difractograma y debyeograma para cada muestra se mantiene en el orden de los errores experimentales considerados.

En las planillas se han marcado, subrayando, líneas asignadas a una sola sustancia y se han unido con guiones contribuciones a una misma línea, de diversas sustancias, que se considera pueden arrojar una cierta luz sobre el problema de la constitución del material examinado.

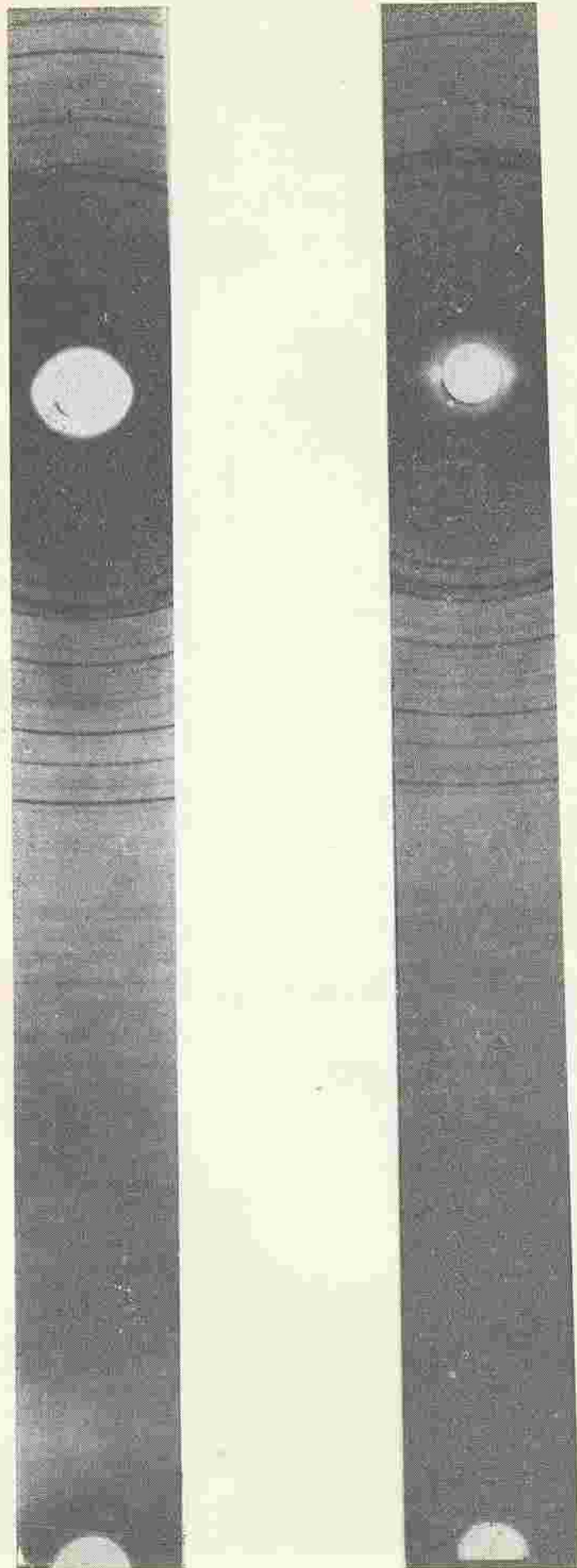
El examen de la coincidencia del espaciado de determinada sustancia con el clinker, la observación de las relaciones de las intensidades y la existencia de líneas exclusivas (subrayadas) permiten identificar a algunas sustancias. Hay casos en que no se encuentran líneas exclusivas, pero por la consideración de la coincidencia y relación de las intensidades puede suponerse su existencia, aunque no afirmarse.

Como podrá observarse, existen reflexiones en los diagramas, señaladas en las planillas con X, a las cuales no se les ha asignado contribución alguna. En varios casos la explicación surge del hecho de que se trata de máximos muy próximos a otros ya asignados a varias sustancias y probablemente se trata de diferenciación de contribuciones. Finalmente alguna línea de $\text{CuK}\beta$ puede también estar presente. En todo caso, la mayoría de las líneas no explicadas son en la región de los espaciados altos, que no interfiere con los espaciados de las sustancias consideradas. La identificación de estas líneas no ha sido encarada por nosotros en el presente trabajo.

La conclusión es que la muestra examinada da un espaciado en el que:

a) no se encuentran los espaciados de las siguientes sustancias: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; SiO_2 ; Fe_2O_3 ; CaCO_3 ; $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (1); NaAlO_2 ; $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; MgFe_2O_4 ; KC_{23}Si .

Esto significa que cada una de esas sustancias: no está presente o que su espaciado está alterado con respecto al de referencia o que su concentración es inferior al límite mínimo de detección.



b) se encuentran los espaciados de las siguientes sustancias: C_3A , C_3S , $\beta-C_2S$ 2-0843 (2), C_1AF y MgO .

Por lo tanto estas sustancias quedan identificadas conforme a la seguridad de los datos de referencia.

c) no hay evidencia suficiente para resolver sobre los espaciados de las siguientes sustancias: $\alpha-C_2S$ (3), $\beta-C_2S$ 60511 (2) - $\gamma-C_2S$, NC_3A_3 , MA y CaO .

Por lo tanto la identificación de estas sustancias es dudosa.

Este mismo trabajo ha sido realizado con una serie de muestras, con resultados similares:

* * *

1) En otros clinkers se ha identificado C_3A_3 .

2) En el caso de la identificación del $\beta-C_2S$, nos encontramos con el problema de 2 tarjetas a considerar, muy diferentes entre sí. De acuerdo con el criterio adoptado para otros casos debíamos haber usado la tarjeta 6-0511 solamente. No obstante dado que es evidente que la sustancia correspondiente a los datos de 6-0511 y 2-0843 no es la misma, decidimos comparar las 2 tarjetas. Como resultado tenemos que la 2-0843 tiene un espaciado que se encuentra en el clinker examinado y la 6-0511 uno que no coincide. Esto sugiere la necesidad de realizar estudios más complejos.

3) El silicato $\alpha-C_2S$, sólo existe en condiciones de temperatura alejadas de las normales. Por consiguiente la consideración de la presencia de esta sustancia en un clinker puede descartarse.

Examen Cuantitativo

El examen cuantitativo de mezclas por difracción de Rayos X implica, como ya lo hemos establecido, la comparación de intensidades de líneas provenientes de una sustancia contenida en la muestra, con la dada por la misma sustancia pura. A igualdad de otros factores, la intensidad de las líneas es directamente proporcional a la concentración de la sustancia que las provoca. Si una determinada línea del silicato tricálcico, por ejemplo, es de intensidad mitad, en el diagrama de un clinker, que la del silicato puro, la cantidad de C_3S en el clinker es 50%.

Para poder realizar este trabajo sugerido se necesitan dos cosas:

1) Tener identificadas líneas en el diagrama de la mezcla, que provengan

indudable y únicamente de la sustancia en cuestión.

2) Conocer valores comparables (mejor, absolutos) de la intensidad de la línea de la sustancia pura.

Frente a este problema nuestra situación actual es la siguiente:

Hemos encontrado una serie de líneas significativas para los clinkers examinados que pueden servir de base para estudios más amplios que se planean.

En lo que se refiere al numeral 2) no se dispone de la información necesaria. En efecto, las cartillas de la ASTM traen al costado del valor de d para cada reflexión, información referente a la intensidad relativa a la línea más fuerte del mismo diagrama. Esta indicación, repetimos, es relativa y a parámetros que son diferentes para cada sustancia y cuyo valor absoluto no se conoce. Además la medida de esa intensidad relativa está hecha con una cierta aproximación, y por distintos métodos en cada caso (comparación visual, escalas calibradas, difractómetro).

Valores comparables podrían conseguirse realizando, en similares condiciones experimentales los diagramas de las sustancias puras y los de las mezclas.

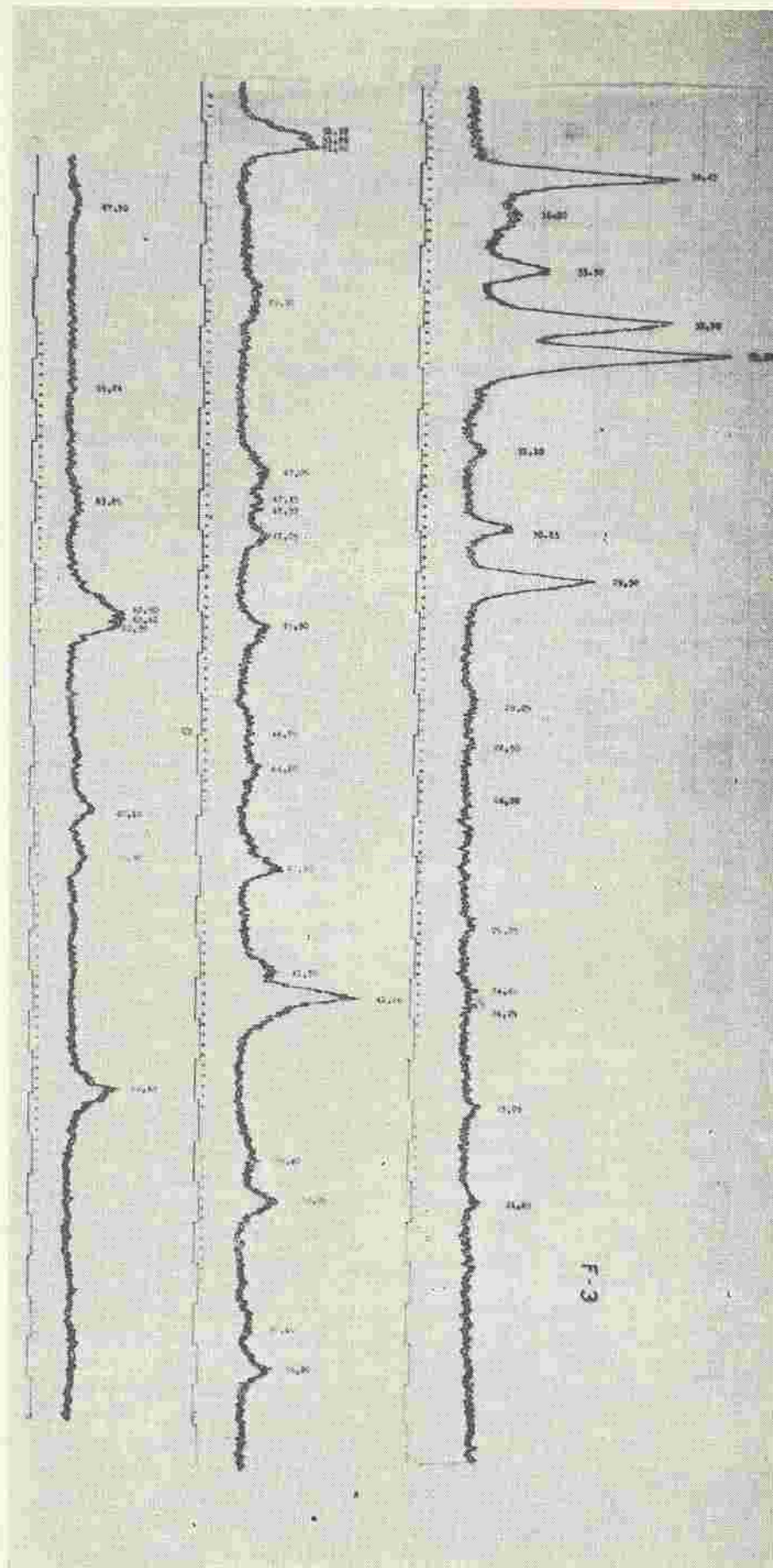
Valores absolutos podrían lograrse también, pero por un proceso que se anticipa complejo.

El difractómetro da un método cómodo para la medida de la intensidad de una raya y si se trabaja de modo de balancear los factores estadísticos inherentes al sistema de detección (Geiger-Muller, escalador, etc.) se pueden comparar intensidades con buena precisión.

De un debyeograma también se pueden realizar medidas de intensidad comparables y precisas utilizando un microdensitómetro.

Obteniendo las sustancias puras, consideramos que se puede encarar un análisis cuantitativo completo con medios como los empleados por nosotros.

Si bien no podemos realizar un análisis cuantitativo, el hecho de conocer el significado de algunas líneas nos permite comparar difractogramas de distintas muestras obtenidas en similitud de condiciones. Así por ejemplo comparando la altura de la línea $2\theta = 30^\circ 15'$, entre varios difractogramas, pueden estimarse variaciones en las concentraciones del silicato tricálcico.



He aquí cuáles son las líneas que encontramos de mayor importancia para una comparación de clinkers como los por nosotros examinados:

1º) $2\text{O} = 30^\circ 18$. La altura comparada de esta reflexión guarda relación proporcional con la cantidad de C_3S calculada según análisis químico y fórmulas de Bogue. Sus variaciones concuerdan también con las de las líneas $2\text{O} = 32^\circ 32$ y $32^\circ 74$ que tienen fuerte contribución del C_3S .

2º) $2\text{O} = 31^\circ 16$. La altura comparada de esta línea guarda relación con la cantidad de C_3S total calculada según análisis químico y fórmulas de Bogue.

3º) $2\text{O} = 33^\circ 34$. La altura y estructura de esta línea, cuando puede resolverse, da información sobre la comparación de cantidades y naturaleza de los aluminatos presentes en el clinker. Esta información concuerda con el análisis químico.

4º) $2\text{O} = 34^\circ 05$. Las variaciones de esta línea concuerdan con las de las cantidades de C_4AF halladas por análisis químico.

5º) $2\text{O} = 60^\circ 67$. Sin variaciones dan información respecto a las cantidades de $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

Además de las mencionadas, hay otras líneas que podrían dar más información comparativa sobre clinkers, pero se trata de líneas muy débiles sobre las cuales es necesario proseguir la experimentación.

Con objeto de demostrar el alcance de los parámetros que acabamos de destacar, para efectuar la comparación de composición cuantitativa de clinkers, vamos a hacer el estudio de la muestra Fábrica, tomando como base la muestra F-3.

1º) La comparación de las intensidades de la línea $2\text{O} = 30^\circ 18$ indica una concentración de C_3S ligeramente inferior en el clinker de fábrica que en el F-3. Siendo que el F-3 tiene 43% puede estimarse en 40% la cantidad que corresponde a la Fábrica. Por método químico y cálculo, se halló 46%.

2º) La comparación de la línea $2\text{O} = 31,10$ nos da, por el mismo proceso $\text{C}_3\text{S} = 29\%$ y el hallado por método químico y cálculo es 30%.

3º) La comparación de la línea $2\text{O} = 33,34$ nos da para aluminatos totales 11%. Por método químico dió 10%. Además en la muestra de fábrica se resuelve esta línea en 2 y esto permite concluir que la cantidad de NC_3A_3 es elevada lo cual coincide con las diferencias en los dosados del análisis químico.

4º) La comparación de las líneas $2\text{O} = 34,05$ permite fijar en 6% las cantidades de C_4AF . El método químico dió 7%.

5º) La comparación de la línea $2\text{O} = 60^\circ 67$ da menos cantidad de $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ que la muestra F-3.

Utilizando el mismo criterio hemos examinado una serie de clinkers. Por este procedimiento se puede saber rápidamente si una muestra es igual o distinta a otras, si el C_3S aumenta o los aluminatos, etc.; y tal posibilidad tiene importancia técnica como control de fábrica.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- R. H. BOGUE "The chemistry of Portland Cement", 1947.
J. DREYFUS "La Chimie des Ciments", 1950.
F. M. LEA y C. H. DESCH "The Chemistry of Cement and Concrete", 1937.
W. BUSSEM "X-Rays and Cement Chemistry", 1938, Symposium, Estocolmo, 1938.
J. C. WITT "Tecnología del Cemento Portland", 1950.
JUAN MARIA CORONAS "Técnicas aplicadas a la investigación del cemento", Curso de Especialización en Cemento, 1950.
P. LHOPITALIER y L. M. JAMES "Le clinker de ciment artificiel vu au microscope en lumière réfléchi. Publ. 28. C.E.R.I.L.H.
HANS KUHL "El desarrollo de la investigación sobre cemento", Traducción de la versión inglesa.
M. N. YANNAQUIS, "X-ray study of Clinker Silicates" Cement and Lime julio 1956, pág. 47. Revue de matériaux Set. 1955.
N. C. ROCKWOOD, "Cristalography for study of concrete" Rock Products. Mayo 1951.
L. S. BROWN, "Tricalcium aluminate and the microstructure of Portland Cement Clinker", Proc. ASTM v. 37 parte II. 1937.
G. TROMEL y H. MOLLER, High temperature X-Ray spectrograms of calcium silicates and cement clinkers", Rock Prod, 1952 v. 55 pág. 72.
G. L. CLARK, "Applied X-Rays", 1955.
W. T. SPROULL, "X-Rays in Practice, 1946.
C. W. BUNN, "Chemical Cristallography, 1946.
H. P. KLUG y L. E. ALEXANDER, "X-Ray Diffraction Procedures", 1954.