

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

Departamento de Química

Cuantificación de las fases cristalinas del clinker
por difracción de rayos X (XRD) en la Planta San
Miguel, Cementos Progreso, S. A.

Trabajo de investigación presentado por
ADY IVETH GIORDANO VILLATORO
para optar al grado académico de Licenciado en Química

**Guatemala
2004**

Cuantificación de las fases cristalinas del clinker
por difracción de rayos X (XRD) en la Planta San
Miguel, Cementos Progreso, S. A.

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades

Departamento de Química


Cuantificación de las fases cristalinas del clinker
por difracción de rayos X (XRD) en la Planta San
Miguel, Cementos Progreso, S. A.

Ady Iveth Giordano Villatoro

**Guatemala
2004**

Vo. Bo.

(f)



Asesor

Lic. Luis Alberto Velásquez Coronado

Tribunal Examinador

(f)



Lic. Luis Alberto Velásquez Coronado

(f)



Dr. Adrián Francisco Gil Méndez

(f)



M.Sc. María Luisa Durando de Boehm

Fecha de Aprobación: Guatemala, 11 de noviembre de 2004

A mis padres

A ti,
que en algún momento
has compartido conmigo y
contribuido a completar esta meta

CONTENIDO

	Página
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	ii
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. ANTECEDENTES.....	2
III. CEMENTO.....	3
IV. CLINKER.....	6
V. OBJETIVOS.....	15
VI. HIPÓTESIS.....	16
VII. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	17
VIII. RESULTADOS.....	20
IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	28
X. CONCLUSIONES.....	33
XI. RECOMENDACIONES.....	34
XII. BIBLIOGRAFÍA.....	35
XIII. APÉNDICES.....	37

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

	Página
Tablas	
1. Diferentes tipos de cementos Pórtland.....	4
Figuras	
1. Formación de las fases del clinker en función de la temperatura....	6
2. Fotografía microscópica de clinker.....	12
3. Difracción de un haz de radiación electromagnética.....	13
4. Tiempo óptimo de molienda.....	21
5. Curva de calibración para alita.....	22
6. Curva de calibración para belita.....	23
7. Curva de calibración para aluminato.....	24
8. Curva de calibración para ferrita.....	25
9. Comparación de los valores de alita.....	26
10. Comparación de los valores de belita.....	26
11. Comparación de los valores de aluminato.....	27
12. Comparación de los valores de ferrita.....	37

INTRODUCCIÓN

El clinker está compuesto por cuatro fases principales: alita (silicato tricálcico, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), belita (silicato dicálcico, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), aluminato (aluminato tricálcico, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) y ferrita (aluminoferrato tetracálcico, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$); y pequeñas cantidades de periclase (óxido de magnesio, MgO), cal viva (óxido de calcio, CaO) y sulfatos de álcalis. La formación de cada una de estas fases a partir de la materia prima está relacionada con la llama (forma, longitud, radiación, combustible), temperatura y tiempo de quemado, el tiempo de enfriamiento y la composición de la mezcla inicial.

Cada una de estas fases da diferentes propiedades al clinker fabricado, y por consiguiente al cemento. Las dos fases de mayor importancia son la alita, que es responsable de las resistencias tempranas cuyos estados de cristalización dependen de la temperatura y la belita de la cual dependen las resistencias tardías. Estas dos fases se encuentran en una matriz denominada fase líquida, que está formada por aluminato y ferrita. Debido a que la composición del clinker afecta las características del cemento, es necesario conocer la cantidad presente de cada una de las fases. Esto puede determinarse de una forma teórica, conociendo la composición química del clinker y utilizando las Ecuaciones de Bogue³. También pueden determinarse experimentalmente, utilizando microscopía óptica o difracción de rayos X.

La difracción de rayos X permite la identificación de cada una de las fases, es decir cada una de las estructuras cristalinas del clinker, al determinar la intensidad de su o sus picos de difracción para cada compuesto. Estos picos de difracción de rayos X se obtienen a un ángulo específico 2θ para cada una de las estructuras cristalinas que componen el clinker. En este trabajo se establece la manera de cuantificar las fases del clinker por difracción de rayos X utilizando un analizador Thermo ARL 9800 Total Cement Analyzer en la Planta San Miguel de Cementos Progreso S.A.

ANTECEDENTES

Debido a que el conocimiento exacto de la naturaleza de las fases del clinker ha cobrado mayor importancia, las técnicas por difracción de rayos X han ido sustituyendo los métodos químicos complejométricos, los cuales en comparación requieren mayor tiempo de preparación y son menos exactos en su determinación, debido a que se utilizan las ecuaciones de Bogue para determinar la concentración de cada una de las fases. Un estudio que establece el potencial de utilizar difracción de rayos X como un sustituto de la microscopía para determinar las fases del clinker fue llevado a cabo en Cementos Paz del Río S.A., Colombia⁸.

En este caso se utilizó la concentración determinada microscópicamente, para establecer un análisis cuantitativo utilizando un difractómetro de rayos X, ARL 9800 Total Cement Analyser, igual al que se utiliza en la Planta San Miguel de Cementos Progreso. En este estudio se establece la insatisfacción de los resultados obtenidos por la fórmulas de Bogue y la comparación entre los resultados obtenidos por difracción de rayos X y por microscopía, los cuales llevan a la conclusión de que puede utilizarse un sistema XRD para sustituir el conteo de fases por microscopía en el análisis de fases de clinker.

Existe también un análisis reciente de SO_3 en clinker, llevado a cabo en Cimenterie Nationale, Lebanon⁶; en donde se presenta como análisis para determinar las fases del clinker la difracción de rayos X y una comparación entre los resultados obtenidos por un ARL 9800 XP con los obtenidos por medio de una fórmula teórica propuesta dentro de la investigación.

CEMENTO

El cemento es un polvo fino grisáceo con propiedades adhesivas y cohesivas, que le dan la capacidad de aglutinar fragmentos minerales para formar un todo compacto. Al ser mezclado con agua, reacciona formando una pasta que se endurece progresivamente con el tiempo, por lo que se le conoce como un material de fraguado hidráulico. El cemento Portland, conocido así por la Isla de Portland, Inglaterra; es el cemento más importante en cuanto a cantidad se habla. Está hecho de una mezcla molida de arcilla y caliza, la cual se lleva a un horno y calienta a altas temperaturas hasta su fusión parcial y el producto de dicho proceso, conocido como clinker, es molido y mezclado con un bajo porcentaje de yeso¹¹.

El clinker contiene cuatro principales fases: silicato tricálcico (alita, C_3S), silicato dicálcico (belita, C_2S), aluminato tricálcico (aluminato, C_3A) y aluminoferrato de hierro (ferrita, C_4AF) y otras fases menores como cal (óxido de calcio, CaO), óxido de magnesio (periclase, MgO), álcalis.

El cemento Portland es producido en diferentes tipos de acuerdo a las características que presenta. Entre las principales variables del cemento se encuentra el tiempo de fraguado, calor de hidratación y resistencia del material. Estas características son influenciadas por las proporciones relativas de cada una de las fases del clinker, así como propiedades físicas del cemento como la fineza de la molienda o la humedad. La principal clasificación del cemento Portland se basa en la composición de las fases, la que puede ser calculada de forma diversa, por ejemplo por microscopía óptica o difracción de rayos X. Los principales tipos de cementos, sus usos y características se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1
Diferentes tipos de cementos Portland (USA)¹⁰

TIPO	DESCRIPCIÓN	COMPOSICIÓN			
		%C ₃ S	%C ₂ S	%C ₃ A	%C ₄ AF
I	Cemento de uso general	43	31	12	8
II	Cemento de calor moderado	43	30	6	13
III	Cemento de alta resistencia inicial	56	15	12	8
IV	Cemento de poco calor	21	51	6	14
V	Cemento resistente a sulfatos	43	40	5	7

A. PRODUCCIÓN DEL CEMENTO

Los cuatro principales componentes del cemento se forman por una serie de reacciones a temperaturas de 1300-1500 °C, entre cal, silicio, aluminio y óxido de hierro. La cal se obtiene de la descarbonatación de materiales calcáreos como caliza, mientras que el aluminio, silicio y óxido de hierro se obtienen del calentamiento de materiales como la arcilla¹⁰.

El proceso básico de la formación del cemento consiste en la extracción de materias primas (caliza, óxido de hierro, silicio, aluminio). Estos materiales son triturados para obtener materiales finos, que son posteriormente mezclados para obtener una composición homogénea. La mezcla homogénea es calentada, hasta alcanzar las temperaturas adecuadas, primero para eliminar agua y dióxido de carbono, y luego hasta alcanzar el punto de fusión en donde los principales componentes del cemento son formados. El clinker formado se enfría y se muele hasta un fino polvo el cual se mezcla con yeso para obtener cemento Portland¹⁰.

El proceso de la producción del cemento así como las propiedades del producto terminado están directamente relacionados con las propiedades de la mezcla de materias primas y la presencia de impurezas. Las diferencias entre la distribución de tamaños de partículas y la gravedad específica de los componentes de la mezcla inicial pueden ocasionar segregación del material.

La temperatura a la cual las materias primas se combinan de manera adecuada está en función del tamaño máximo de partículas presentes: mientras mayor es el tamaño mayor es la temperatura¹⁰. Por otro lado la composición de las partículas de mayor tamaño tiene un efecto en la composición del cemento. Las partículas grandes de cal o silicio producen zonas en el clinker en donde hay deficiencia de silicio o cal respectivamente, combinadas con zonas con exceso de sílice o cal. La baja concentración de cal en el cemento produce baja resistencias, mientras que su exceso puede producir expansión durante la hidratación¹⁰.

Las propiedades de las materias primas deben mantenerse entre algunos intervalos de trabajo de acuerdo a Bogue:

1. El factor de saturación de cal (LSF, Lime Saturation Factor) debe de encontrarse en 92-98%
2. El módulo de silicio (MS) debe de encontrarse entre 1.5-3%.
3. El módulo de aluminio (MA) debe de encontrarse entre 1.5-3.5%.

Cada uno de estos factores se calcula de acuerdo a la concentración individual de los componentes de la mezcla inicial de la manera³:

$$\text{LSF} = \frac{(100 * \text{CaO}) - 0.7\text{SO}_3}{2.8\text{SiO}_2 + 1.2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

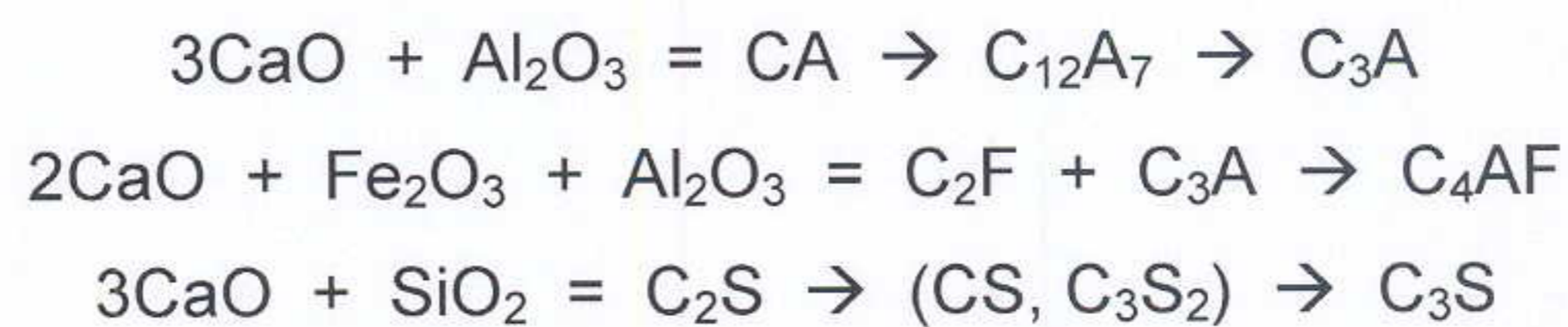
$$\text{MS} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\text{MA} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

CLINKER

A. PROCESO DE FORMACIÓN DE CLINKER

El proceso de la formación de clinker se divide en dos pasos: la reacción en el estado sólido hasta alcanzar los 1260°C y las reacciones en el clinker fundido⁴. La formación de los diferentes compuestos presentes en el clinker⁴, pueden escribirse como:



A una temperatura de 1260°C, la fase líquida del clinker empieza a aparecer y la formación del clinker y cada una de sus fases empieza a ocurrir, este proceso puede observarse en la Figura 1, en donde al aumentar la temperatura puede observarse las proporciones de cada una de las distintas fases que componen el cemento.

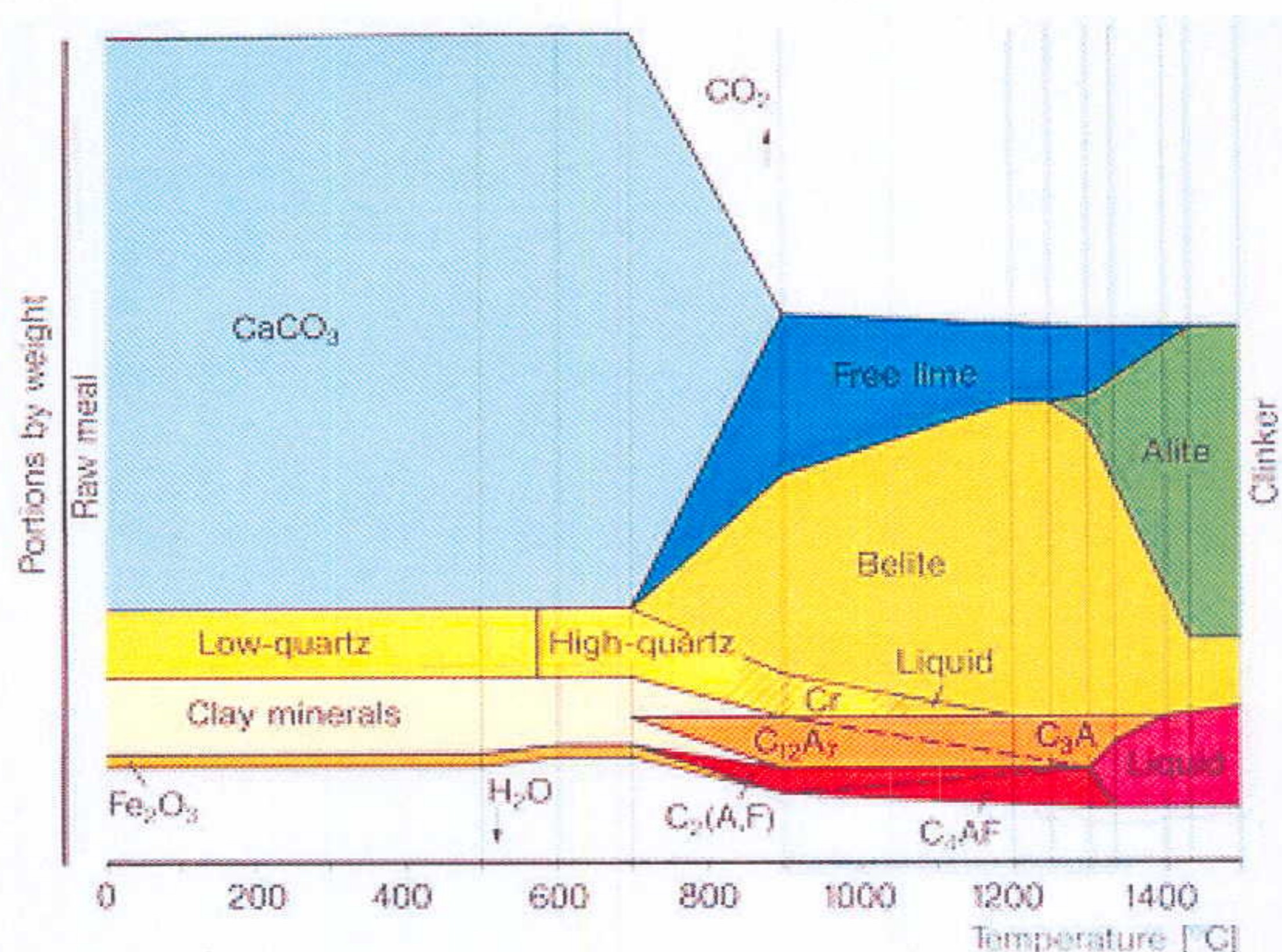


Figura 1. Formación de las fases del clinker en función de la temperatura. Puede observarse el orden de reacción del carbonato de calcio (principal componente de la harina cruda para la producción del clinker) hacia las distintas fases cristalinas del clinker.

B. FASES PRINCIPALES DEL CLINKER

1. ALITA

Cristales prismáticos de forma hexagonal que son responsables de la resistencia a corto/mediano plazo del cemento. Sus estados de cristalización dependen de la temperatura. La alita en el clinker constituye el estado sólido en el cual se presentan diferentes elementos en una estructura de silicato tricálcico. La estructura del silicato tricálcico está compuesta principalmente de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraédrico. Los iones de calcio se unen a la estructura tetraédrica y son octaedros coordinados con los átomos de oxígenos, tres de los cuales no se encuentran ligados a los iones silicio, sin embargo es muy común que otros elementos puedan sustituir los átomos de calcio y silicio en la estructura cristalina de alita, o bien pueden ocupar los espacios intersticiales⁴.

El C_3S contiene un 73.7% de CaO y un 26.3% de SiO_2 , en estado puro, sin tomar en cuenta las impurezas, las cuales pueden ser entre un 3-4% de diversos óxidos¹². Las condiciones de quemado y la composición química de la mezcla llevan a la formación de alita con diferentes polimorfismos. Durante un período de cristalización rápida, alita se forma con incursión de pequeños cristales de belita. Sin embargo los cristales de alita formados durante una cristalización lenta tienen menor concentración de otros átomos en su estructura⁴. Cuando se prolonga el quemado a altas temperaturas, cristales grandes de alita se forman y desaparecen los cristales pequeños y durante este proceso el contenido de otros iones disminuye¹².

2. BELITA

Belita en clinker, constituye el estado sólido en donde elementos diversos se encuentran en la estructura del silicato dicálcico. Existen cuatro formas de belita que son estables a diferentes temperaturas y una quinta forma que es metaestable: a conformación β . Todas las formas de C_2S están formadas de SiO_4 tetraédrico unidas por iones calcio⁴.

El C_2S está compuesto por 34.9% de SiO_2 y 65.1% de CaO y alrededor de un 4-6% de otros óxidos. La conformación que se presenta mayoritariamente es la estructura $\beta-C_2S$. La belita se presenta en el clinker como estructuras estriadas de dos tipos. El más común, tipo I, son cristales redondos de entre 20 a 40 μm de radio en los cuales se observan una serie de estrías paralelas. El tipo II presenta formas irregulares y presentan solo una serie de estrías¹².

3. ALUMINATO

Las estructuras cristalinas de silicatos cálcicos en el clinker se encuentran rodeadas por un material que es líquido a las temperaturas de clinkerización, formado por aluminato tricálcico, el cual está compuesto de $(AlO_4)^{5-}$ tetraédrico en arreglo circular formando un ion $(Al_6O_{18})^{18-}$ rodeado de átomos de calcio; formando generalmente una estructura cristalina cúbica aunque puede formarse una estructura ortorrómbica⁴.

El aluminato contiene aproximadamente 62.3% de CaO y 37.7% de Al_2O_3 , en donde el calcio y el aluminio pueden ser sustituidos y pueden observarse hasta un 13% de otros átomos en la estructura cúbica y un 20% en la estructura ortorrómbica¹².

4. FERRITA

En el clinker, la ferrita se generaliza como C_4AF , sin embargo su composición se encuentra entre las estructuras C_6A_2F y C_6AF_2 , muy cercanas a C_4AF . Estas estructuras cristalinas se forman de la reacción hipotética de C_2F y de " C_2A ". La estructura de C_2F es ortorrómbica y está compuesta de FeO_6 octaédrico y FeO tetraédrico que forman capas superpuestas. Esta estructura poliédrica el calcio se coloca en los espacios intersticiales. Existe una similitud entre las estructuras cristalinas del aluminato y la ferrita, por lo que suelen encontrarse mezcladas en el clinker⁴.

La composición típica de ferrita es de 46.1% de CaO, 21.0% de Al₂O₃ y 32.9% de Fe₂O₃, sin embargo estos porcentajes pueden variar y puede encontrarse un contenido de hasta un 10% de otros átomos¹².

C. CUANTIFICACIÓN DE LAS FASES DEL CLINKER

1. COMPOSICIÓN QUÍMICA: ECUACIONES DE BOGUE

Una de las principales formas de estimar la composición de las fases del clinker es utilizando los cálculos de Bogue. Las ecuaciones de Bogue³ establecen que cada una de las fases del clinker están dadas por:

$$\% \text{ Alita} = 4.07 \text{ CaO} - 7.6 \text{ SiO}_2 - 6.72 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1.43 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$\% \text{ Belita} = 8.6 \text{ SiO}_2 + 5.07 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1.08 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 3.07 \text{ CaO}$$

$$\% \text{ Aluminato} = 2.65 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1.69 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

$$\% \text{ Ferrita} = 3.04 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

Este cálculo presenta dos principales errores. El primero consiste en que se asume un equilibrio de cristalización, por lo que la composición real puede ser diferente en el caso dicho equilibrio no se alcance por condiciones del proceso. El segundo error consiste en que se asume que las cuatro principales fases tienen una composición exacta y no se toman en cuenta impurezas¹⁰.

Algunas correcciones pueden ser empleadas para mejorar la aproximación de las ecuaciones de Bogue a los valores reales. Una de ellas consiste en tomar en cuenta la cal libre que queda del quemado de la mezcla inicial para el cálculo de la composición de alita y belita, ya que no toda la cal que se obtiene del análisis químico está formando parte de las fases del clinker. De esta manera el cálculo del porcentaje de alita y del porcentaje de belita queda de la forma:

$$\% \text{ Alita} = 4.07 (\text{CaO} - \text{LCaO}) - 7.6 \text{SiO}_2 - 6.72 \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.43 \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\% \text{ Belita} = 8.6 \text{SiO}_2 + 5.07 \text{Al}_2\text{O}_3 + 1.08 \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3.07 (\text{CaO} - \text{LCaO})$$

donde LCaO es el porcentaje de cal libre.

Es posible hacer otra corrección tomando en cuenta el contenido de SO_3 en el clinker, en donde el porcentaje de alita presente en el clinker esta determinado por la ecuación⁶:

$$\% \text{ Alita} = 4.07 (\text{CaO} - \text{LCaO}) - 7.6 \text{SiO}_2 - 6.72 \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.43 \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2.85 \text{SO}_3$$

2. MICROSCOPIA ÓPTICA

Es una técnica de observación bajo microscopio para la determinación de cada una de las fases del clinker. Existen dos métodos comunes: Polished Cross Section y Ono Method. La primera consiste en incrustar en resinas clinker pulverizado, en donde se corta una sección para obtener un área transversal que se pule para poder observar cada una de las fases, utilizando un microscopio de luz polarizada. Con este método pueden observarse alita, belita, aluminato, ferrita, periclase, cal libre, álcalis y sulfatos, además puede observarse la porosidad del clinker⁵. En cada una de estas fases se evalúa el tamaño, la morfología y la distribución de partículas. El otro método, Ono Method consiste en observar bajo un microscopio de luz polarizada clinker utilizando índices de refracción⁶.

La composición química y la fineza de la mezcla inicial esta relacionada directamente con la cantidad formada de cada estructura cristalina, así como su distribución y su tamaño. Estas características son también determinadas por las condiciones de quemado y enfriamiento del clinker. Por esto el análisis por microscopía del clinker es una manera de observar y predecir las características del clinker, así como una forma de evaluar el proceso de producción⁵.

Cada una de las fases se observa bajo el microscopio, según se muestra en la Figura 2, estableciéndose las siguientes características para cada una de las fases:

a. Alita: normalmente se observa como cristales de 25 a 50 μm . El tamaño del cristal indica el gradiente de aumento de temperatura durante el quemado y la fineza de grano de la mezcla inicial. Un calentamiento rápido y una mezcla fina promueven la formación de cristales pequeños. Las propiedades de la alita afectan las resistencias tempranas⁵.

b. Belita: se observa normalmente en cristales redondos de 25 a 40 μm con estrías en su superficie. El tamaño de cristal indica el tiempo de quemado. Intervalos grandes de tiempo producen cristales mayores. Las propiedades de la belita tienen efecto en las resistencias tardías⁵.

c. Aluminato: se observan como cristales azul-grisáceos en las áreas intersticiales. Su tamaño es una función del enfriamiento, ya que el tamaño de cristales aumenta con un enfriamiento lento. También se ve afectado por la composición química de la mezcla, ya que si la razón de aluminio es grande, se produce aluminato en lugar de ferrita⁵.

d. Ferrita: en el área intersticial pueden observarse secciones más brillantes correspondientes a ferrita, las cuales muchas veces no pueden diferenciarse del aluminato, por lo que se contabilizan como una sola fase líquida⁵.

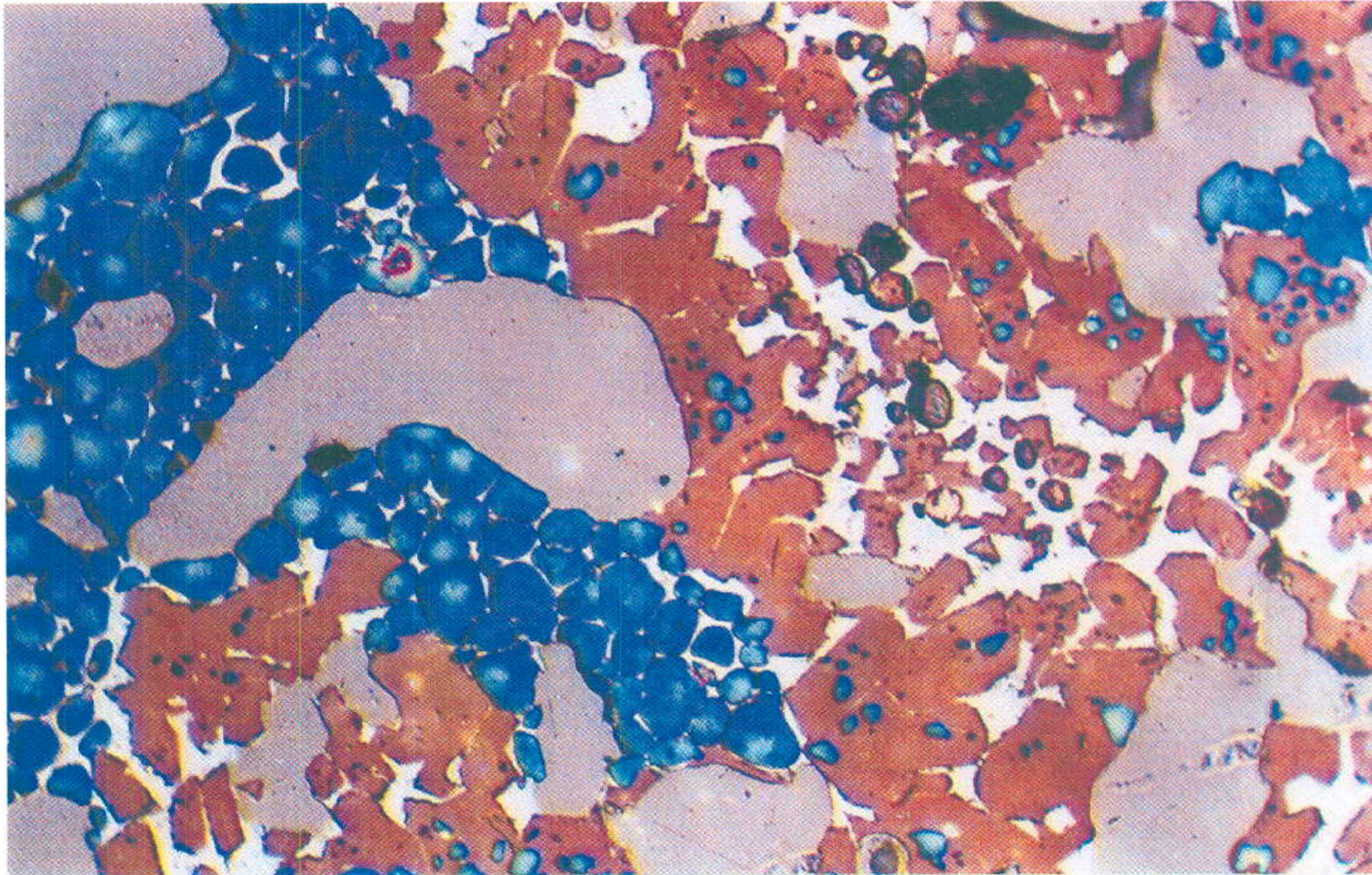


Figura 2. Fotografía microscópica de clinker
Se muestran cada una de las fases cristalinas del clinker: alita (café), belita (azul), y fase líquida (blanco).

3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. Estas longitudes de onda oscilan entre 10^{-5} Angstroms hasta alrededor de 100 Angstroms⁷.

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos superficiales, la porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros espaciados homogéneamente del cristal es la difracción del haz⁷.

El haz de luz difractado satisface ya sea las ecuaciones de Bragg o de Laue. La ley de Bragg establece las condiciones para la difracción de un haz incidente de radiación rayos X monocromática. Establece que si la diferencia de la trayectoria entre las ondas, reflejadas por átomos vecinos, es un número de onda, las ondas se combinan para producir una fuerte haz de luz reflectado. Geométricamente, si el espaciamiento entre los planes de reflectancia de un átomo es d y la mitad del ángulo de desviación entre el haz incidente y el reflectado por el plano es θ , la diferencia de la trayectoria de las ondas reflejadas por planos sucesivos es de $2d\text{sen}\theta$.

Ocurren interferencias constructivas entre las radiaciones reflejadas por los planos sucesivos cuando la diferencia de trayectoria es un número entero, n , de longitud de onda, λ , de la forma:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

conocida como la ley de Bragg⁹.

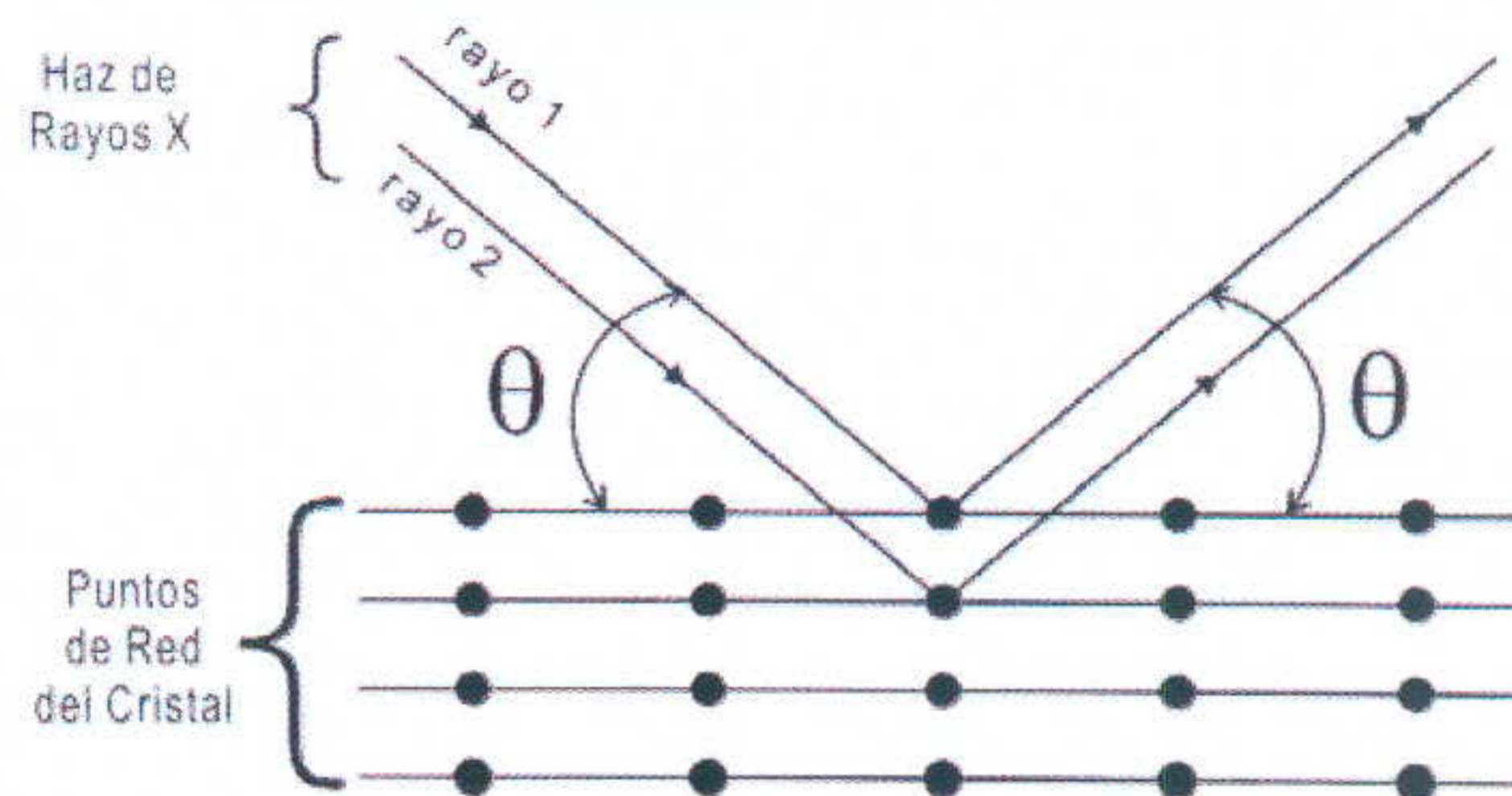


Figura 3. Difracción de un haz de radiación electromagnética.

Los átomos localizados sobre los planos del cristal contribuyen con la intensidad del haz difractados. Los átomos en la parte media entre los planos ejercen una interferencia destructiva y los átomos localizados en una posición intermedia pueden interferir constructiva o destructivamente.

La potencia con que sean dispersados los haces de rayos X dependen del número de electrones que posea el cristal. La posición de los haces difractados por un cristal depende únicamente del tamaño y forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente; la intensidad de los haces difractados depende del tipo de átomos contenidos en el cristal y su localización en la estructura cristalina.

Diferentes átomos presentan diferentes números de electrones y por consiguiente diferentes dispersiones. Es por esto que un patrón de difracción, el cual representa la posición y la intensidad de los haces difractados, sirve para identificar y elucidar una estructura cristalina, así como identificar diferentes compuestos, ya que no existen sustancias que posean patrones de difracción idénticos⁷.

OBJETIVOS

1. Establecer una curva de calibración para calcular la concentración de cada una de las fases del clinker: silicato tricálcico (alita), silicato dicálcico (belita), aluminato tricálcico (aluminita), aluminoferrato tetracálcico (ferrita); mediante la determinación por difracción de rayos X utilizando un espectrofotómetro Thermo ARL 9800 XP Total Cement Analyzer, siguiendo la norma ASTM E305-89 (Standard Practice for Establishing and Controlling Spectrochemical Analytical Curves).
2. Comparación de los valores experimentales calculados para cada una de las fases por medio del análisis químico de las muestras con los valores calculados utilizando las curvas establecidas.
3. Validación de la curva de calibración utilizando materiales de referencia (Standard Reference Materials) con valores certificados por NIST (National Institute of Standard and Technology) o muestras de ICMA (International Cement Microscopy Association) Exchange Program para cada una de las fases.
4. Verificación de los resultados obtenidos con la curva de calibración utilizando muestras reales y su comparación con los valores obtenidos para cada una de las fases utilizando el cálculo de la fórmulas de Bogue.

HIPÓTESIS

La cuantificación de cada una de las fases de las fases del clinker (alita, belita, aluminita y ferrita) puede llevarse a cabo mediante difracción de rayos X (XRD) utilizando un Total Cement Analyzer Thermo ARL 9800, obteniendo mejores resultados comparados con los datos experimentales obtenidos utilizando el cálculo teórico de las fórmulas de Bogue, para clinker producido en la Planta San Miguel de Cementos Progreso.

DISEÑO EXPERIMENTAL

La cuantificación de las fases del clinker: alita, belita, aluminato y ferrita, se realizó utilizando un difractómetro Thermo ARL 9800 Total Cement Analyzer y el software presentado por el equipo. Se siguió como guía el procedimiento de calibración recomendado por Thermo ARL Total Cement Analyzer para las fases del clinker, en el que se establece la manera de preparación de la muestra así como los ángulos adecuados para cada una de las fases y aquellas consideraciones a tomar en cuenta para mejorar cada una de las curvas.

A. ÁNGULOS DE DIFRACCIÓN PARA CADA UNA DE LAS FASES

Los ángulos utilizados para cada una de las fases fueron determinados experimentalmente al medir un clinker de distintos hornos de la Planta San Miguel de Cementos Progreso S.A., para que fueran aquellos que representaran de mejor manera las muestras a tratar.

1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

El procedimiento establecido en el “Método para la determinación de óxidos y módulos por fluorescencia de rayos X”, documento SAC-SM-AC-FO-01 de la Planta San Miguel de Cementos Progreso S.A., para la preparación de pastillas prensadas para su utilización en el Thermo ARL 9800 Total Cement Analyzer fue modificado, optimizando los recursos y las lecturas realizadas por el instrumento sobre las muestras.

La metodología consiste en pesar 12 gramos de muestra de clinker y colocarlos en un molino Herzog con una gota de trietanolamina para una molienda de 60 segundos.

De la muestra molida se utilizan 9 gramos los cuales se homogeneizan con 1 gramo de cera, que mejora la consistencia de la pastilla prensada. La muestra se coloca en un Prensa Herzog para su preparación a 300KN por 10 segundos, después de los cuales una pastilla prensada para análisis es obtenida.

En algunos casos, debido a que se cuenta con menos de 9 gramos de muestras, se utilizó como soporte para la pastilla prensada, ácido salicílico. Para lo cual, 6 gramos de ácido salicílico se coloca en la prensadora, y sobre esta base se agregaban de 1-2 gramos de clinker homogeneizado con cera (guardando la relación 9:1) y se prensa bajo las mismas condiciones. Este procedimiento da una pastilla que en su superficie poseía la muestra y se procedía a analizarla normalmente.

2. CURVA DE CALIBRACIÓN

El software utilizado por el Thermo ARL 9800 Total Cement Analyzer posee una opción para preparación de curvas de calibración, en la cual se implementó un programa analítico para la determinación de las fases del clinker, en el cuál cada uno de los ángulos de determinación de las fases fue programado para una lectura de 30 segundos. De esta manera se realizó una correlación de la concentración de las muestras con la intensidad (en kilocuentas) determinado por el instrumento para cada una de las fases.

De acuerdo a lo estipulado por ASTM en su norma E305-89, el número de muestras a utilizar para una curva de calibración es de cinco muestras diferentes, por lo que en este caso se utilizaron para su determinación inicial 7 muestras del International Cement Microscopy Association (ICMA) en cuádruplicado y 3 muestras certificadas por el National Institute of Standard and Technology (NIST) en triplicado.

La concentración utilizada como referencia para la preparación de la curva de calibración es aquella calculada por microscopía óptica de clinker. Para las muestras ICMA los valores de concentración fueron calculados en la Planta San

Miguel, Cementos Progreso S.A.; mientras que los valores de las muestras NIST fueron determinados por los laboratorios NIST (National Institute of Standard and Technology).

Las curvas obtenidas de las lecturas de estas muestras, fueron trazadas, y debido a que hay error en las lecturas de concentración por conteo en microscopía óptica, algunas de ellas estaban fuera del patrón lineal, por lo que fueron depuradas tomando como muestras de referencias aquellas con valores certificados por NIST. De esta manera se buscaron curvas con un error estándar menor de 2%, que es el máximo error obtenido en los experimentos llevados a cabo, de acuerdo a las referencias, tomando en cuenta que para que una curva sea significativa debe de poseer al menos cinco puntos.

Con las curvas afinadas al error menor de 2% se llevó a cabo una comparación de los valores obtenidos por las curvas con los valores obtenidos por las ecuaciones de Bogue, por lo que se prepararon distintos clinker producidos en la Planta San Miguel, de acuerdo a las especificaciones antes mencionadas y se cuantificó cada una de sus fases por análisis químico y por difracción de rayos X. La información referente a las muestras ICMA, NIST y muestras de clinker de Planta San Miguel se encuentran en el Apéndice 1.

Las concentraciones de las fases de las muestras ICMA fueron corregidas por densidad, debido a que los valores calculados por el Laboratorio de Control de Calidad de Planta San Miguel establece concentraciones en porcentaje volumen/volumen, mientras que los valores certificados por NIST establecen valores calculados en fracción másica. Este procedimiento se lleva a cabo de acuerdo a la norma ASTM C1356-96.

RESULTADOS

A. DETERMINACIÓN DE LOS ÁNGULOS DE DIFRACCIÓN DE CADA UNA DE LAS FASES DEL CLINKER

Al obtener un difractograma de una muestra de clinker pueden observarse los picos característicos para cada una de las fases del clinker, Apéndice 2; de los cuales se obtiene la máxima intensidad en los siguientes ángulos:

$$\begin{aligned}C_3S &= 92.3378 \text{ grados} \\C_2S &= 98.537 \text{ grados} \\C_3A &= 108.6094 \text{ grados} \\C_4AF &= 111.6147 \text{ grados} \\C_3S-C_2S &= 105.2511 \text{ grados} \\C_2S-C_3S &= 104.2290 \text{ grados}\end{aligned}$$

Estos dos últimos ángulos son los obtenidos por un traslape entre picos correspondientes a alita y belita, los cuales no son los mas adecuados para obtener resultados precisos.

B. TIEMPO DE MOLIENDA

Para cada una de las fases se obtuvo una gráfica de intensidad de lectura al ángulo establecido (en kilocuentas) en función del tiempo de molienda al utilizar un Molino Herzog, en el cual se abarcó inicialmente 30-60-90-120-150-180-210-240 segundos, sin embargo para posteriores análisis únicamente se trabajo hasta 150 segundos de molienda.

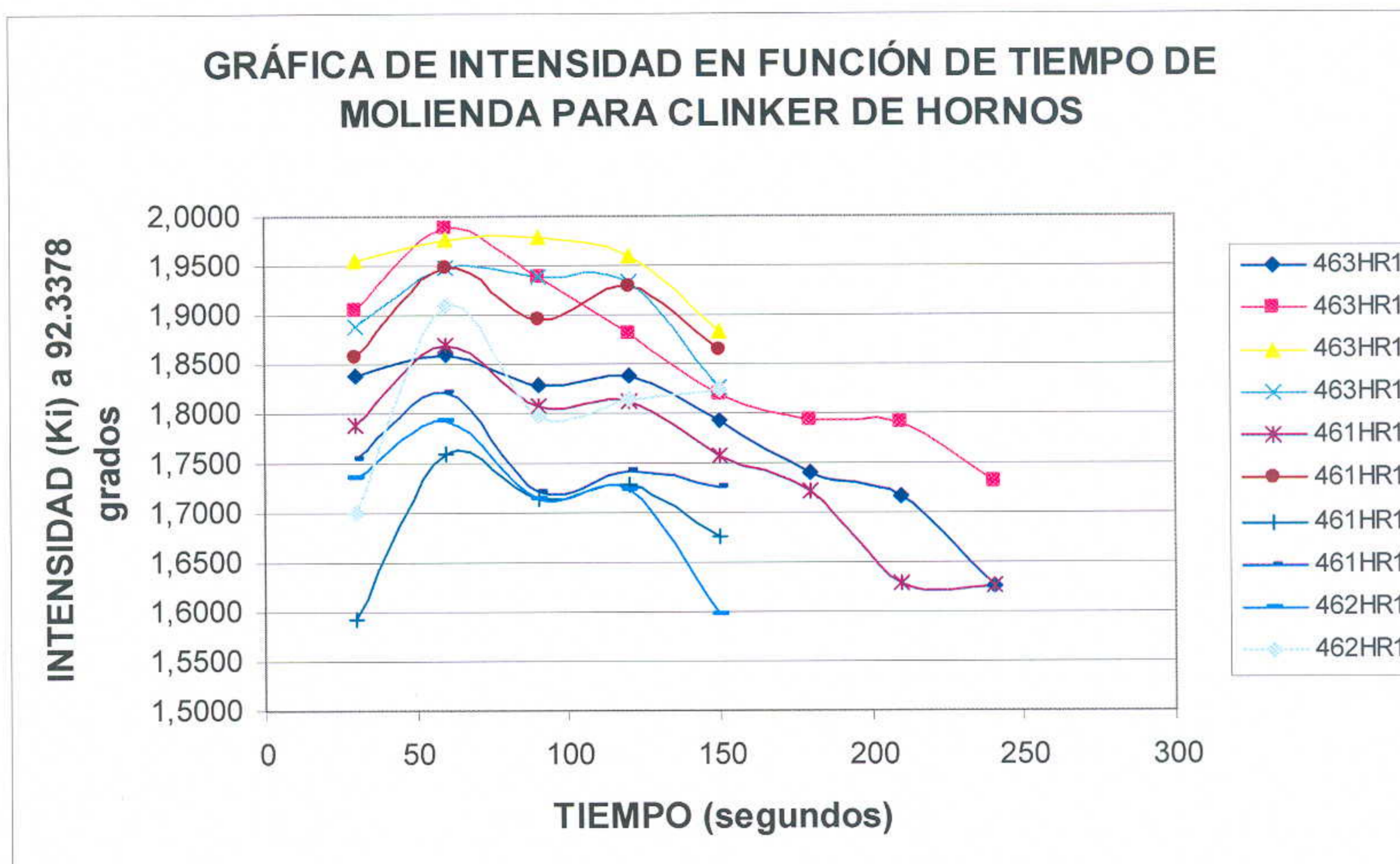


Figura 4 Tiempo óptimo de molienda para obtener la mayor intensidad de lectura en kilocuentas para alita, en clinker de diferentes composiciones.

Puede observarse en la Figura 4 que hay un incremento en la intensidad de la lectura del difractómetro a 60 segundos de molienda en un molino Herzog, para el ángulo de determinación del C_3S , 92.3378 grados. Debido a que la fase a tomar en cuenta con más interés es alita, la optimización del tiempo de molienda se hace a partir de este compuesto.

C. CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA CADA UNA DE LAS FASES

1. ALITA

Para alita se encuentra una curva de calibración optimizada de acuerdo al menor Error Estándar calculado por Thermo ARL, al incrementar o disminuir las muestras que construyen la curva de calibración.

Para esto se encuentra una curva con un error estándar de 1.7046%, Apéndice 3, para la cual se encuentra un coeficiente de correlación de 0.9675.

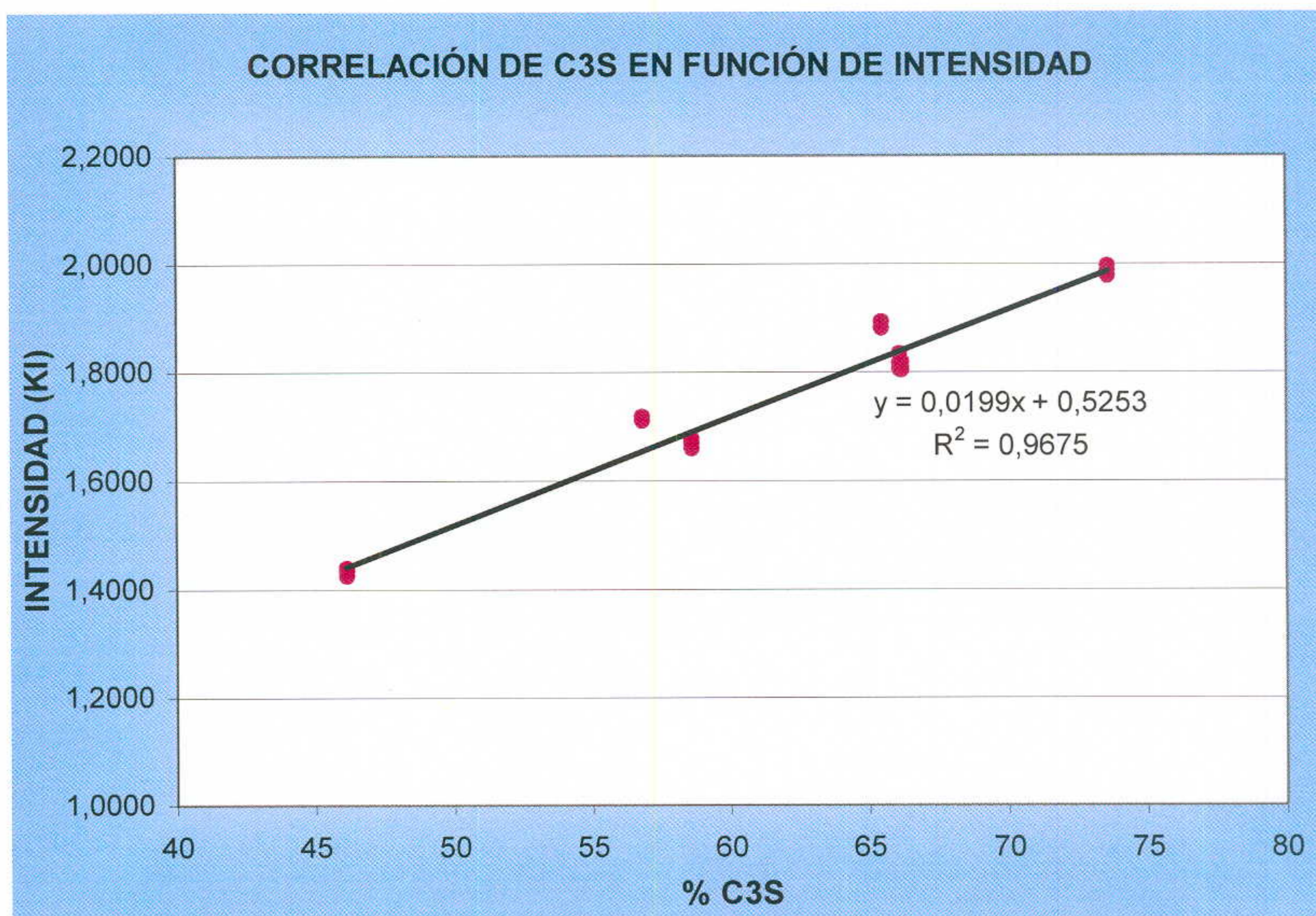


Figura 5. Curva de calibración para alita calculada en Microsoft Excel de acuerdo a los resultados obtenidos por Thermo ARL

2. BELITA

Para belita se encuentra una curva de calibración optimizada de acuerdo al menor error estándar calculado por Thermo ARL, al incrementar o disminuir las muestras que construyen la curva de calibración.

Para esto se encuentra una curva con un error estándar de 1.9554%, Apéndice 4, para la cual se encuentra un coeficiente de correlación de 0.9844.

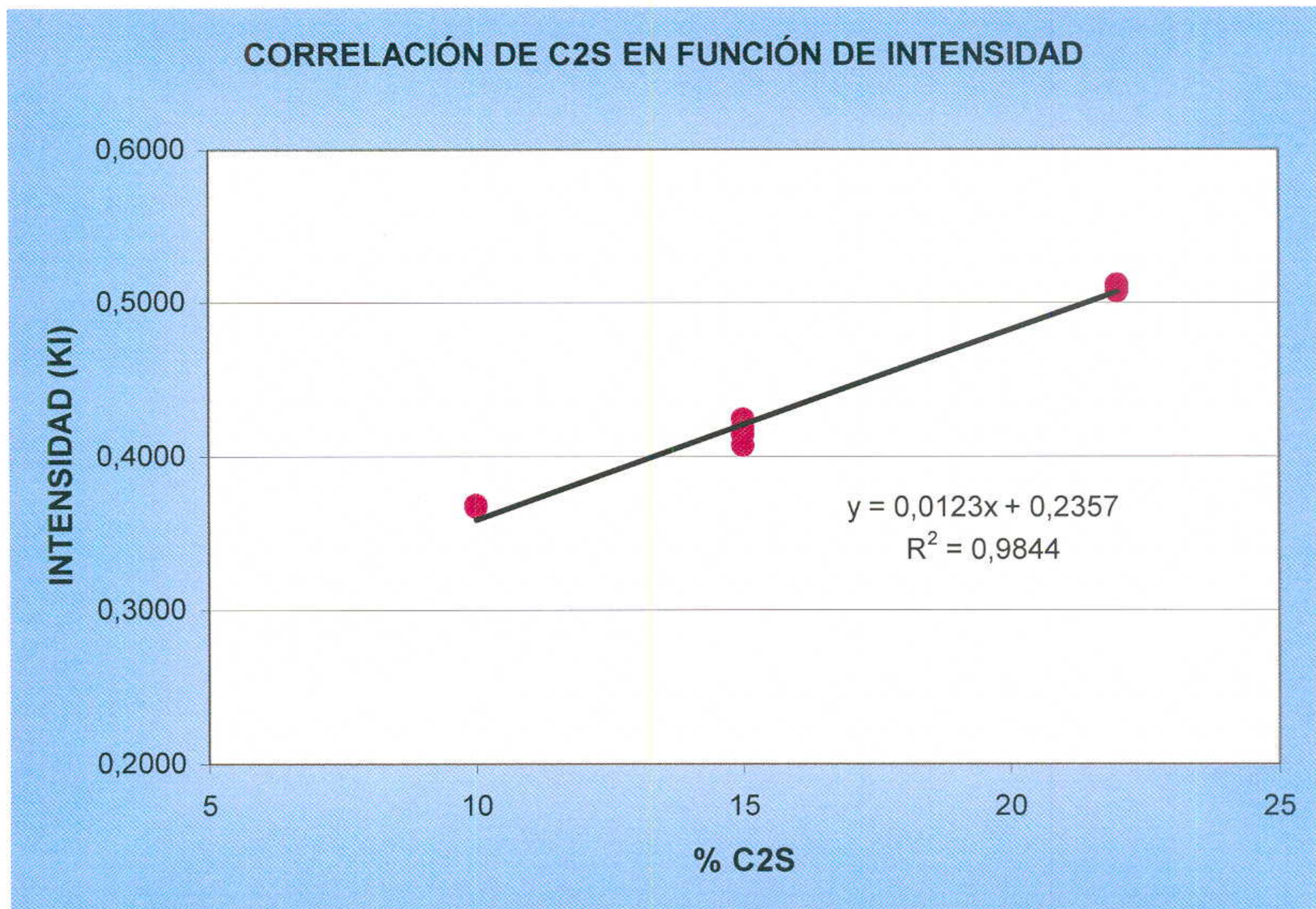


Figura 6. Curva de calibración para belita calculada en Microsoft Excel de acuerdo a los resultados obtenidos por Thermo ARL.

Para observar los efectos que se observan en la curva de calibración al utilizar un ángulo traslapado de C₂S y C₃S, se llevo a cabo el mismo procedimiento obteniendo como resultado una curva de calibración con un error estándar de 7.085, Apéndice 5.

De igual manera se evaluaron las diferencias al utilizar el ángulo establecido para belita con un tiempo mayor de conteo. El valor de tiempo inicial de conteo es de 30 segundos, el cual fue modificado a 100 segundos y se obtuvo una curva de calibración con un error estándar de 3.0896, Apéndice 6; cuyo error estándar decrece al disminuir el número de patrones utilizados.

3. ALUMINATO

Para aluminato se encuentra una curva de calibración optimizada de acuerdo al menor error estándar calculado por Thermo ARL, al incrementar o disminuir las muestras que construyen la curva de calibración.

Para esto se encuentra una curva con un error estándar de 0.9388%, Apéndice 7, para la cual se encuentra un coeficiente de correlación de 0.9541.

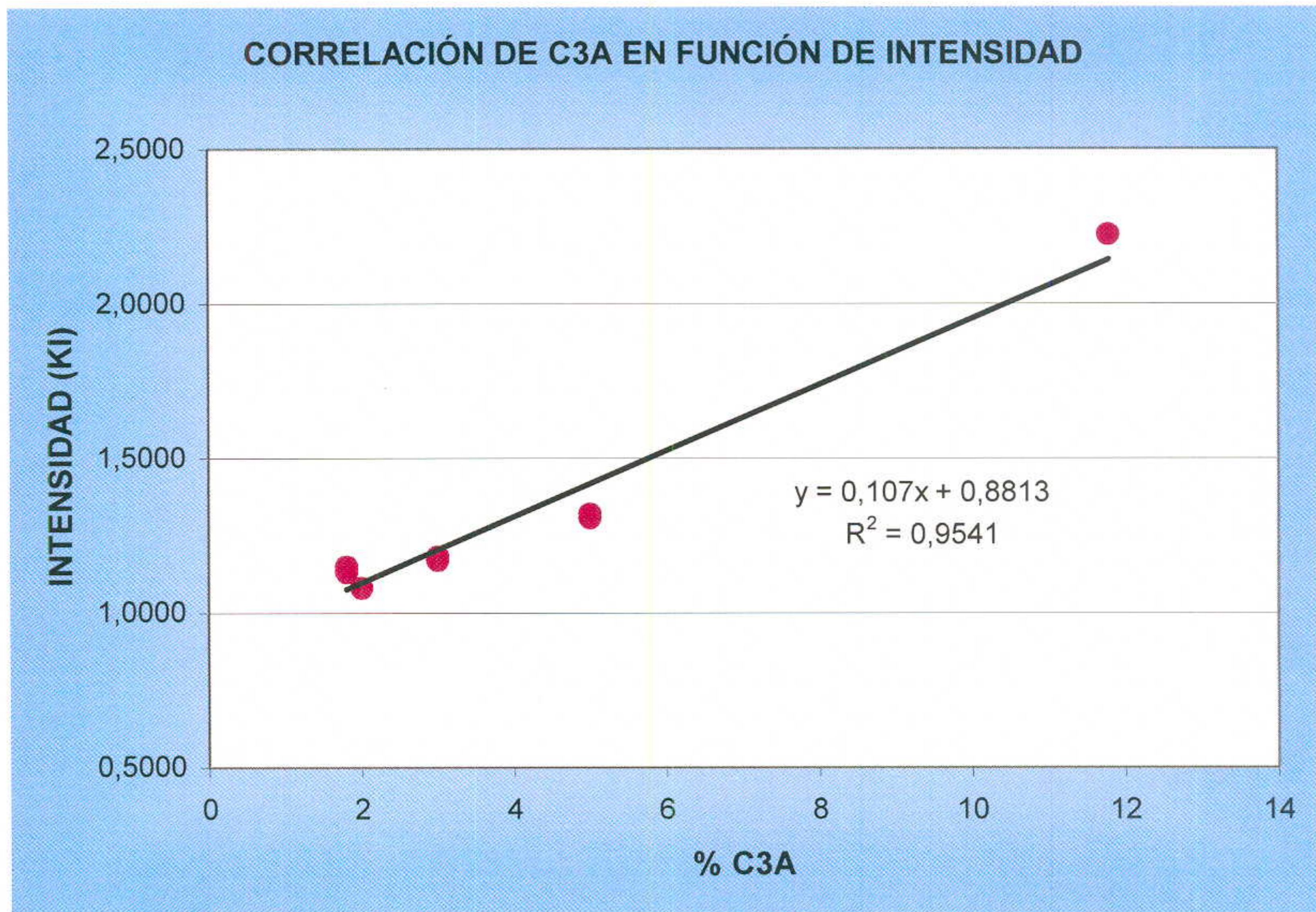


Figura 7 Curva de Calibración para aluminato calculada en Microsoft Excel de acuerdo a los resultados obtenidos por Thermo ARL.

4. FERRITA

Para ferrita se encuentra una curva de calibración optimizada de acuerdo al menor error estándar calculado por Thermo ARL, al incrementar o disminuir las muestras que construyen la curva de calibración. Para esto se encuentra una curva

con un error estándar de 0.7404%, Apéndice 8; para la cual se encuentra un coeficiente de correlación de 0.9428.

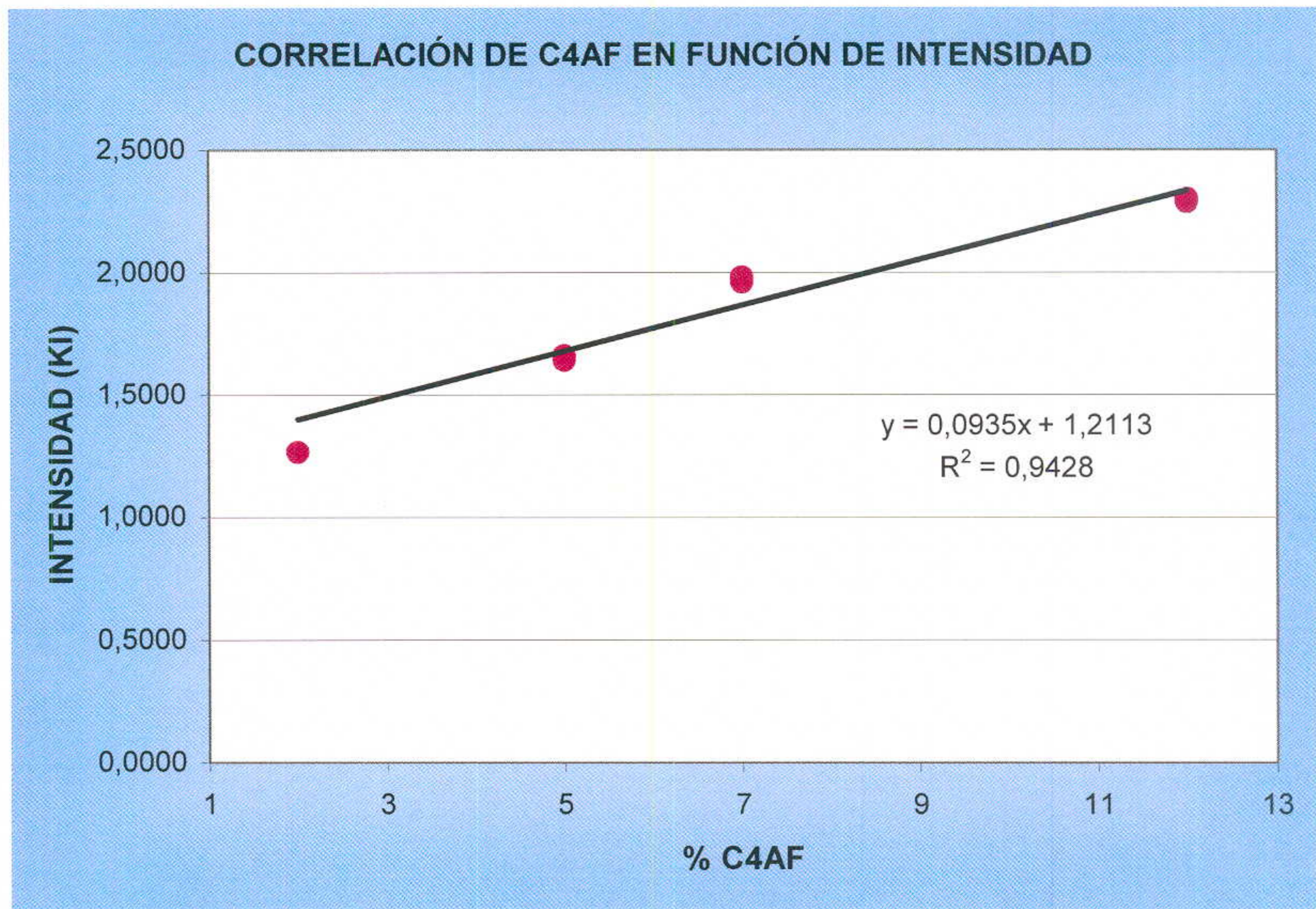


Figura 8. Curva de calibración para ferrita calculada en Microsoft Excel de acuerdo a los resultados obtenidos por Thermo ARL.

D. COMPARACIÓN DE LOS VALORES OBTENIDOS POR LAS ECUACIONES DE BOGUE Y CURVA PARA CADA FASE

1. ALITA

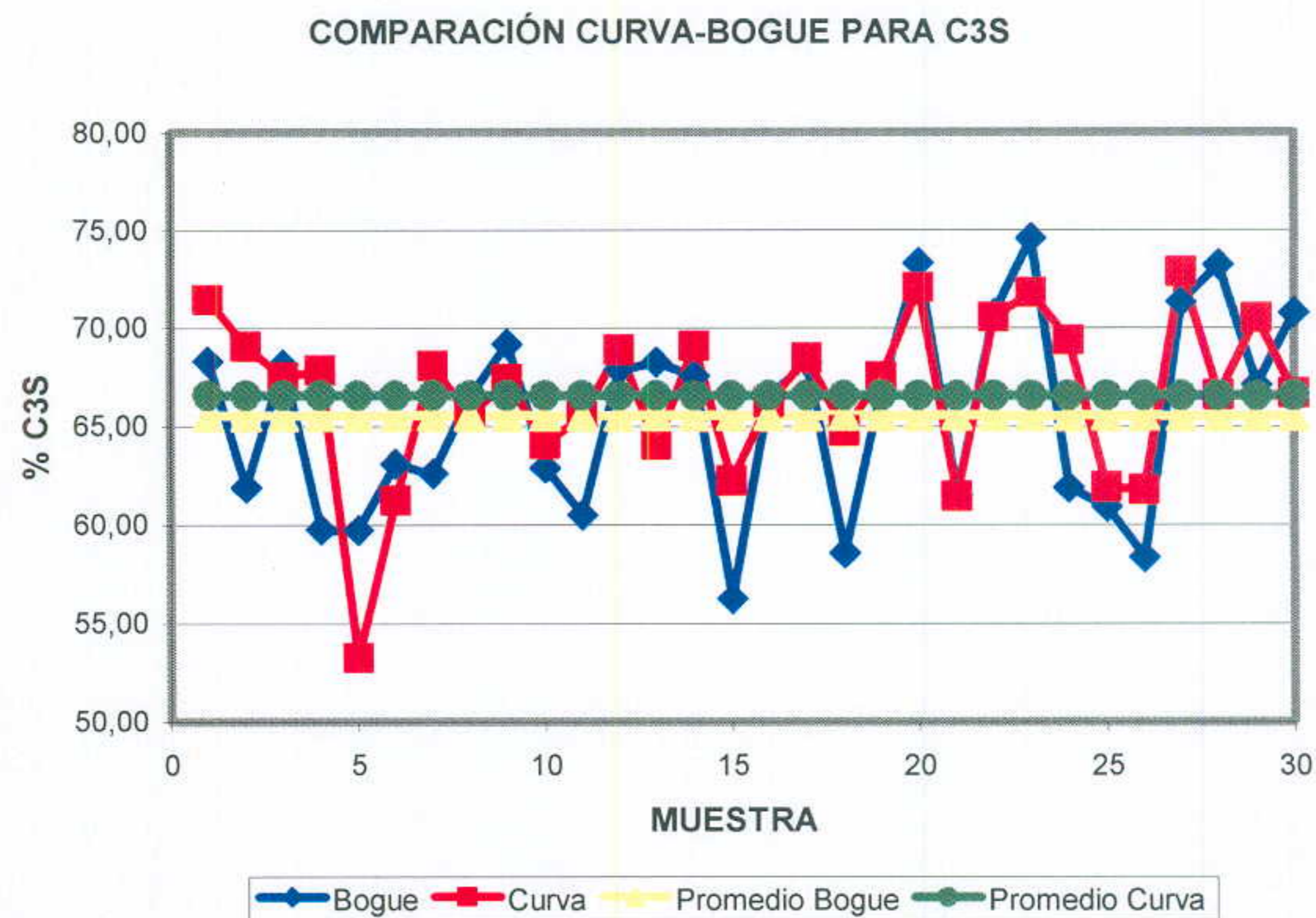


Figura 9. Comparación de los valores de alita calculados de acuerdo a las ecuaciones de Bogue y la curva de calibración. Comparación de los promedios para cada uno de los cálculos.

2. BELITA

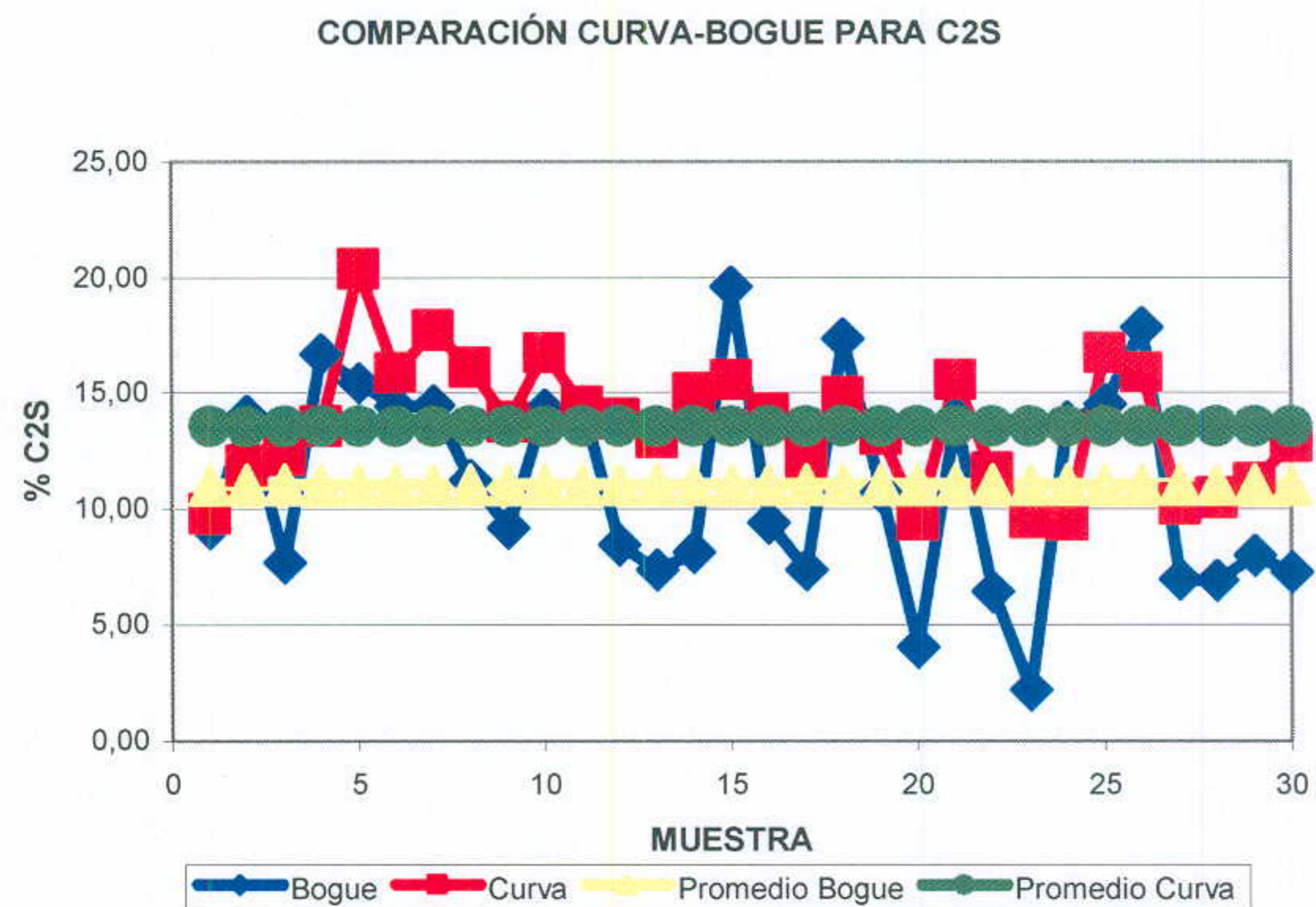


Figura 10. Comparación de los valores de belita calculados de acuerdo a las ecuaciones de Bogue y la curva de calibración. Comparación de los promedios para cada uno de los cálculos.

3. ALUMINATO

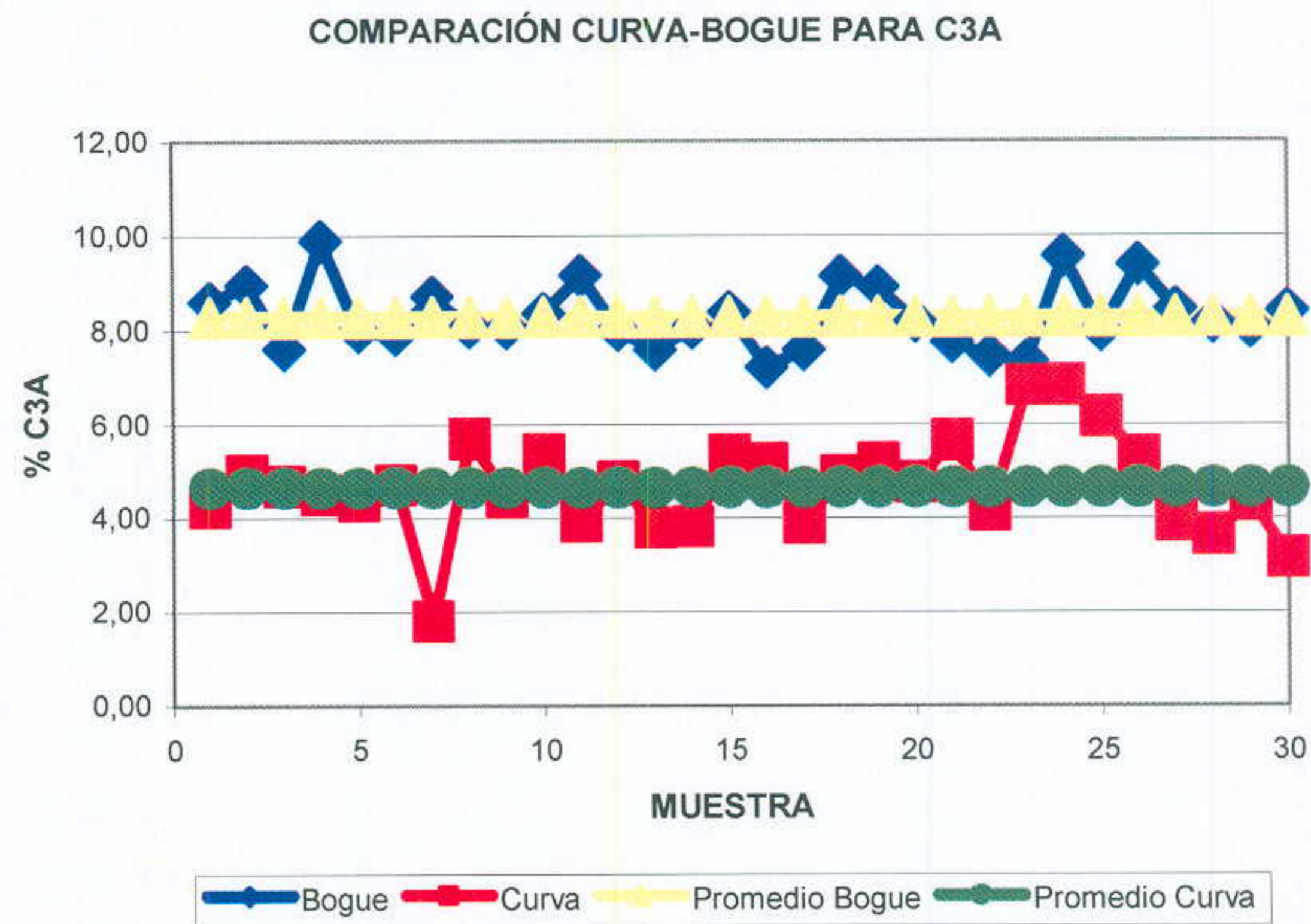


Figura 11. Comparación de los valores de aluminato calculados de acuerdo a las ecuaciones de Bogue y la curva de calibración. Comparación de los promedios para cada uno de los cálculos.

4. FERRITA

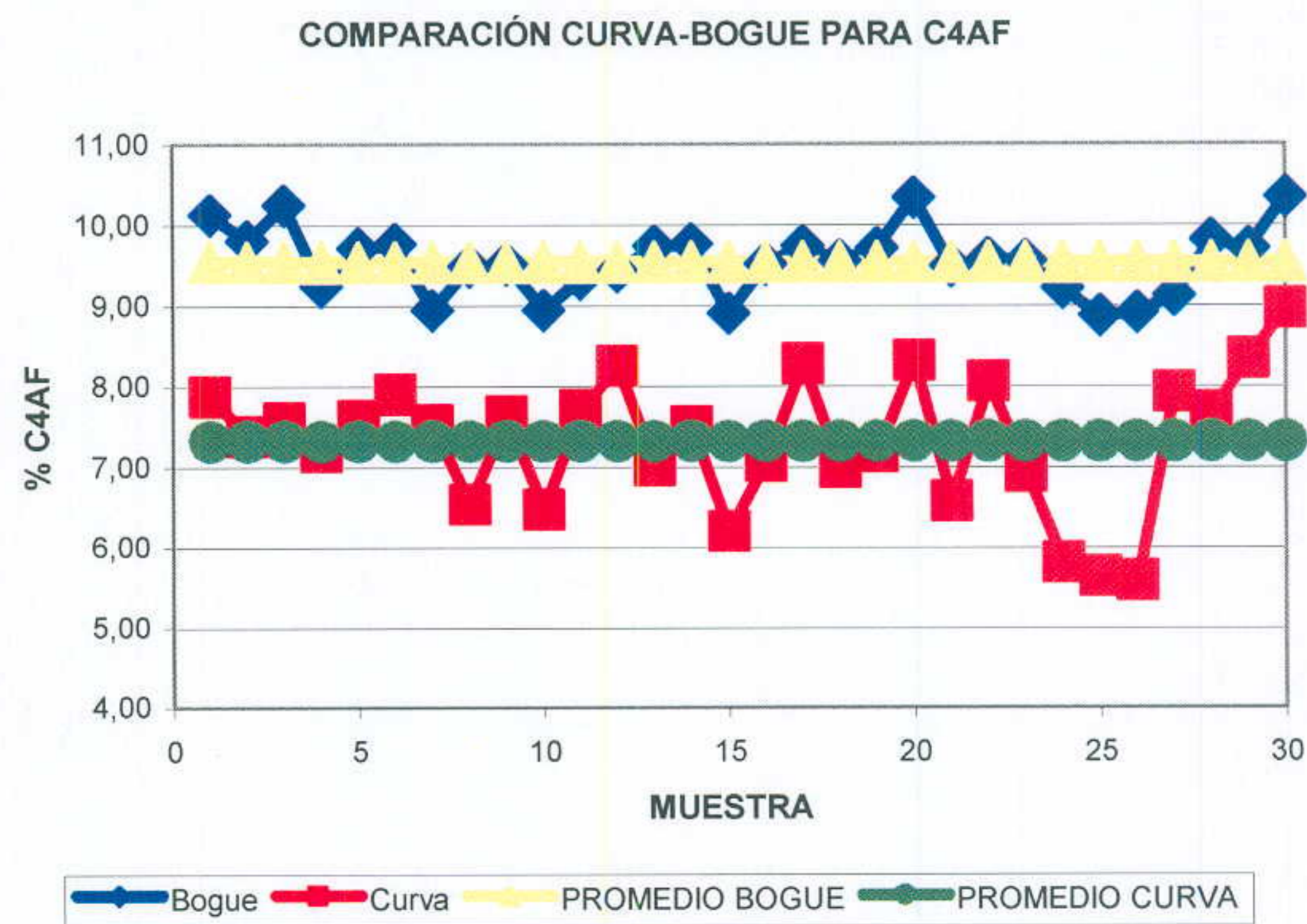


Figura 12 Comparación de los valores de ferrita calculados de acuerdo a las ecuaciones de Bogue y la curva de calibración. Comparación de los promedios para cada uno de los cálculos.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al establecer las curvas de calibración de cada una de las fases del clinker, fue necesario el obtener el ángulo de difracción óptimo de cada una de ellas. Este fue determinado utilizando muestras de clinker de la Planta San Miguel a pesar de que se contaban con los valores de referencia de estos ángulos de acuerdo a Thermo ARL. Sin embargo el obtener valores experimentales, que no difieren significativamente de los valores en la literatura, sirve para adaptar el análisis al equipo y a las condiciones de preparación y análisis de las muestras.

De esta manera los ángulos encontrados fueron programados dentro del sistema para su lectura a 30 segundos, tiempo en el que se hace un conteo de intensidad (en kilocuentas), para correlacionarla con la concentración de cada una de las muestras. Se encontró a su vez el tiempo óptimo de molienda de la muestra antes de su prensado, ya que se está utilizando el análisis de polvo para la determinación de las fases. La molienda y el prensado permiten que haya una superficie expuesta de los cristales de cada una de las fases, que pueda interactuar con los rayos X y que se produzca la difracción de los rayos. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que se está llevando a cabo una dilución de la muestra al agregarle cera, para dar más soporte a la muestra al momento de ser prensada. Esta dilución de 9:1 (clinker:cera) debe ser cuidadosa ya que la calibración de la curva es en función de la concentración de cada una de las fases presentes en el clinker.

El tiempo óptimo de molienda encontrado, como se muestra en la Figura 4, es de 60 segundos en un molino Herzog, para muestras de los tres hornos que producen clinker en la Planta San Miguel. Se hace en este caso una diferencia entre cada uno de los hornos, ya que la dureza del clinker producido en cada uno de ellos es diferente, sin embargo, aunque la concentración de las fases presente en el clinker es diferente en cada horno debido a factores de proceso distintos en cada horno y en general de la línea de producción, no es necesario el obtener una curva

de calibración para cada uno de los hornos; ya que la intensidad de kilocuentas debidas a difracción, es función únicamente de la concentración de las fases.

Las diferentes muestras obtenidas de ICMA, para utilización como estándares dentro de la curva de calibración, fueron preparadas de acuerdo a las condiciones determinadas, en cuadruplicado, debido a que la norma ASTM (ASTM, 1989) para establecer curvas de calibración establece que una muestra debe ser determinada 4 veces la cantidad de veces que la muestra desconocida va a ser medida. En el caso del clinker para determinación de la concentración de cada una de sus fases principales va a ser medido una sola vez, es necesario que cada muestra se lea en cuadruplicado. Además el difractómetro Thermo ARL lee tres veces cada pastilla de calibración y utiliza el promedio de estas lecturas para establecer el valor de intensidad correspondiente a cada pastilla.

En el caso de las siete muestras ICMA que se utilizaron dentro de la curva, no se obtuvo una correlación lineal aceptable entre la intensidad determinada y la concentración que se tiene para cada una de ellas. En este caso se utiliza la concentración de cada una de las fases calculadas en el Laboratorio de Control de Calidad de la Planta San Miguel. Sin embargo, en general, la determinación por microscopía óptica presenta un alto porcentaje de error, debido a que la lectura de cada una de las fases es altamente subjetiva y en algunos casos las fases cristalinas son diferenciadas tan fácilmente.

En especial este último error es muy común al determinar aluminato y ferrita, las cuales muchas veces no pueden ser diferenciadas y se hace únicamente una lectura de una fase líquida que corresponde al conteo de ambas fases como una sola. Al hacer la lectura de esta manera, no hay valores reportados para estas fases en las muestras y el error de la curva es elevado.

La utilización de muestras con valores certificados, como en el caso de las muestras NIST, en este caso se vuelve necesario, para determinar cuáles de las muestras realmente tiene un valor de concentración calculado por microscopía correcto, dentro de cierto rango aceptable, ya que el error que posee la determinación de las concentraciones de las fases por microscopía óptica es bastante, ya que implica no sólo la formación adecuada de cada cristal en el proceso de formación de clinker, sino error en el conteo de cada una de los diferentes cristales, su distinción uno de otro y en algunos casos aproximación del área ocupada por cada cristal.

En este punto se hizo una corrección de la concentración calculada por Planta San Miguel, ya que sus valores reportados para cada una de las muestras a utilizar se encontraban en porcentaje volumen/volumen, y los valores certificados reportados por NIST para cada uno de sus clinker se encontraba en fracción másica. Este cálculo se hizo de acuerdo al procedimiento seguido por NIST, que es de acuerdo a la norma ASTM C1356-96. Debido a que esta corrección se hace en función de densidad y observando que la densidad de cada una de las fases es semejante entre sí, los valores en fracción másica no son muy diferentes a los datos de fracción volumétrica, pero no pueden utilizarse dos diferentes escalas para un mismo propósito.

La depuración de las muestras en cada curva, es decir para cada una de las fases, fue hecha de manera individual, ya que para una misma muestra una fase puede estar bien determinada mientras que las demás no. Sin embargo, se buscaba con esta disminución de muestras, que decreciera el error estándar de los cálculos obtenidos por dichas curvas, tomando en cuenta que la disminución no podía ser tal que dejara menos de cinco muestras para que la curva tuviera puntos representativos.

De esta manera, puede observarse que para alita, se tiene un error estándar de 1.7046%, en donde se utilizaron siete muestras diferentes y 20 puntos para obtener una correlación entre la concentración de C_3S presente en el clinker y la intensidad de difracción a 92.3378 grados. Para belita hay un error estándar de 1.9554% para un total de cinco muestras y 18 puntos trazados; mientras que para aluminato se tiene un error de 0.9388% para cinco muestras y 17 puntos y para ferrita, un error estándar de 0.7405% para seis muestras y 22 puntos trazados.

La mejor curva de las cuatro que se obtuvieron es la que cuantifica alita, ya que a pesar de tener un error cercano a 2%, que es el máximo que esperaba encontrarse, tiene siete muestras diferentes y las tres muestras con valores certificados por NIST se encuentran dentro de la correlación. De igual manera las tres muestras NIST se encuentran en la curva de aluminato con un error de 0.9388%. Hay que tomar en cuenta que estos errores permiten que los valores calculados para las muestras NIST se encuentren dentro del rango establecido por el certificado de cada una de las muestras.

En el otro extremo, la curva establecida para belita, tiene un error cercano al 2% y únicamente una muestra NIST se encuentra formando parte de ella. En este punto es donde es importante hacer notar de nuevo que únicamente se está utilizando la concentración media de cada una de las muestras NIST, sin tomar en cuenta, para fines de establecer la curva, la tolerancia de cada una de estas concentraciones. La curva trazada para ferrita contiene dos muestras NIST con un error más pequeño que el que se observa para C_2S , pero con un número mayor de muestras y de puntos trazados.

Se observan en las Figuras 9 a 12, las diferencias entre los valores obtenidos por el cálculo teórico de las ecuaciones de Bogue y el resultado obtenido por difracción de rayos X, en 30 diferentes muestras. Puede verse que para C_3S la concentración real de la muestra está, en promedio, 1.02% arriba de lo calculado por Bogue. De igual manera se observa un incremento de la concentración de C_2S en 2.54% de la concentración calculada por Bogue, siempre tomando en cuenta el

valor promedio. Se toma el valor promedio, ya que se esperaría que dado el proceso de producción de clinker se mantiene en condiciones constantes. El caso inverso sucede para C_3A y C_4AF , ya que en estos casos la concentración calculada por difracción de rayos X disminuye en 3.62% y 2.23% respectivamente. Este valor era de esperarse disminuyera, ya que el valor teórico estima que todo el Fe_2O_3 se vuelve ferrita, lo que en el proceso real no es cierto, sino que algunos iones de hierro quedan como impurezas en otros cristales.

CONCLUSIONES

Las fases del clinker pueden ser determinadas utilizando difracción de rayos X, en un espectrómetro Thermo ARL 9800 Total Cement Analyzer, con un error menor al 2%, utilizando curvas de calibración establecidas con muestras de concentraciones certificadas, así como muestras de concentraciones conocidas, al ser determinadas utilizando microscopía óptica, incluyendo dentro de la curva de calibración muestras de concentraciones con valores certificados, lo que refuerza la confiabilidad de los datos obtenidos.

Estas cuantificaciones pueden llevarse a cabo con un error menor al 2%, debido que se trata de un cálculo experimental con limitaciones en los rangos de determinación y la exactitud de las concentraciones utilizadas como puntos de referencia dentro de la curva (exceptuando claro los valores certificados). Este es el mejor valor calculado utilizando el procedimiento y las muestras utilizadas, sin embargo podría mejorar al utilizar otra preparación de la muestra y muestras con restricciones en algunos de sus parámetros químicos o físicos. Esto podría mejorar sin duda la correlación entre la intensidad de difracción de rayos X y la concentración de cada una de las fases, pero no se trataría de un método generalizado para clinker, sino para un solo grupo de clinker.

Se observa además la mejora en la cuantificación de las fases de clinker por rayos X comparados a los valores calculados por las ecuaciones de Bogue; donde la mayor diferencia se observa al calcular aluminato, el cual se sobrecuantifica con Bogue al igual que la ferrita. Sin embargo alita y belita se cuantifican con una concentración menor que la arrojada con el cálculo teórico. Conociendo los verdaderos valores de cada una de las fases pueden llevarse a cabo mejores modificaciones en el proceso para obtener mejor clinker y por consiguiente mejor calidad de cemento.

RECOMENDACIONES

El presente estudio puede ser mejorado al tomar en cuenta algunos factores que tiene influencia en el procedimiento y en los datos. Esto buscando obtener aun mejores cuantificaciones de las cuatro fases del clinker:

1. Para cada muestra utilizada, a excepción de las muestras NIST que poseen valores certificados de concentración de cada una de las fases, se hizo una lectura de microscopía óptica sólo una vez, por lo que el error de esta lectura es mucho mayor. El determinar dichas concentraciones en duplicado o triplicado, podría mejorar los resultados y disminuir el error, e incluso podría mejorar la discrepancia de algunas muestras con respecto a su concentración calculada y su intensidad leída en los picos de difracción de cada fase.
2. Reforzar la curva con muestras de concentraciones diferentes a las que ya se encuentran formando parte de cada curva, teniendo cada muestra el mismo tratamiento que las muestras utilizadas de la misma planta.
3. Realizar una comparación de los valores de cada fase calculados por microscopía óptica y los valores de concentración de cada fase obtenidos por difracción de rayos X, tomando en cuenta la corrección por densidad que debe de llevarse a cabo al utilizar microscopía óptica.

BIBLIOGRAFÍA

1. *Technical and profesional training. designation c1356-96: "Standard test method for quantitative determination of phases in portland cement clinker by microscopical point-count procedure"*. 1997. American Society for Testing and Materials. Estados Unidos de América. 10 págs.
2. *Technical and profesional training. designation e305-89: "Standard practice for establishing and controlling spectrochemical analytical curves"*. 1989. Estados Unidos de América. 11 págs.
3. Bogue, R. 1929. *Calculation of the compounds in Portland cement*. Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition. (1): 192-197.
4. Ghosh, S.N. 1991. *Progress in cement and concrete. cement and concrete science and technology*. Volumen 1. Parte 1. ABI Books Private Limited. New Delhi. 209 págs.
5. Ghosh, S.N. y V.K. Mathur. 1997. *Progress in cement and concrete: testing and quality control in cement industry*. Volumen 5. Akademia Books International. New Delhi. 289 págs.
6. Horkoss, S. 2004. *OPC clinker with high SO₃*. World Cement. (1): 71-73.
7. Hurlbut, C. y C. Klein. 1977. *Manual of mineralogy*. Decimonovena edición. New York. John Wiley & Sons. 532 págs.
8. Rueda, J., et.al. 2004. *Online quantification of clinker: A case study*. World Cement. (1): 43-44.

9. Sachinath, M. 1989, *Fundamentals of optical, spectroscopic and x-ray mineralogy*. New York. John Wiley & Sons. 236 págs.
10. Taylor, H. 1964. *The chemistry of cements*. Volumen 1. Londres. Academic Press. 460 págs.
11. Taylor, H. 1964. *The chemistry of cements*. Volumen 2. Londres. Academic Press. 442 págs.
12. Taylor, H.F.W. y T. Telford. 1997. *Cement chemistry*. Segunda edición. New York. 459 págs.

APÉNDICES

Apéndice 1 Características de las muestras utilizadas

A. Concentración de muestras ICMA

Muestra	Repetición	CONCENTRACION C3S			CONCENTRACION C2S			CONCENTRACION C3A			CONCENTRACION C4AF		
		San Miguel	Don Campbell	Promedio ICMA	San Miguel	Don Campbell	Promedio ICMA	San Miguel	Don Campbell	Promedio ICMA	San Miguel	Don Campbell	Promedio ICMA
ICMA 57	A	59	57-63		22	20-22		16	9-11		4	8-10	
	B												
	C												
	D												
ICMA 59	A	49		50.5	37		31.2	11		11	7		9
	B												
	C												
	D												
ICMA 60	A	60		55.85	23		26.58	1.8		5.21	17		12.24
	B												
	C												
	D												
ICMA 61	A	65	64	64.6	15	16	15.6	ND	3	7.8	15	15	11.2
	B												
	C												
	D												
ICMA 63	A	64.8	63	67.36	15	0	16.1	12.5	5	7.54	5.7	11	7.54
	B												
	C												
	D												
ICMA 65	A	67	58-63	64.9	18	20-22	16.3	ND	2-3	2.9	15	15-17	9.5
	B												
	C												
	D												
ICMA 1-03	A	75	69	68.1	10	17	16.8	3	3	4.9	5	11	8.9
	B												
	C												
	D												

B. Datos de muestras ICMA

Muestra	Repetición	C3S *			C2S *			C3A *			C4AF *	
		INTENSIDAD Ki	INTENSIDAD PROMEDIO	DESVIACION ESTANDAR	INTENSIDAD Ki	INTENSIDAD PROMEDIO	DESVIACION ESTANDAR	INTENSIDAD Ki	INTENSIDAD PROMEDIO	DESVIACION ESTANDAR	INTENSIDAD Ki	INTENSIDAD PROMEDIO
ICMA 57	A	1.7608	1.7661	0.0045	0.5097	0.5101	0.0021	1.7407	1.7335	0.0053	1.7126	1.7206
	B	1.7697			0.5073			1.7281			1.7220	
	C	1.7699			0.5115			1.7336			1.7279	
	D	1.7640			0.5118			1.7316			1.7199	
ICMA 59	A	1.4349	1.4323	0.0061	0.5879	0.5868	0.0036	1.1809	1.1857	0.0054	2.1755	2.1858
	B	1.4308			0.5832			1.1815			2.1862	
	C	1.4389			0.5848			1.1920			2.1930	
	D	1.4247			0.5914			1.1884			2.1883	
ICMA 60	A	1.7317	1.7215	0.0096	0.3964	0.3982	0.0022	1.1469	1.1383	0.0087	2.2828	2.2894
	B	1.7266			0.3966			1.1447			2.2929	
	C	1.7174			0.3962			1.1302			2.2967	
	D	1.7102			0.4006			1.1315			2.2850	
ICMA 61	A	1.8183	1.8069	0.0091	0.4183	0.4156	0.0020	1.3194	1.3081	0.0086	1.9789	1.9839
	B	1.8089			0.4142			1.3059			1.9832	
	C	1.7966			0.4160			1.3084			1.9917	
	D	1.8039			0.4139			1.2987			1.9818	
ICMA 63	A	1.9208	1.9014	0.0183	0.4244	0.4085	0.0109	1.1472	1.1557	0.0072	1.9568	1.9704
	B	1.9119			0.4001			1.1536			1.9806	
	C	1.8925			0.4028			1.1644			1.9698	
	D	1.8805			0.4068			1.1575			1.9742	
ICMA 65	A	1.7597	1.7416	0.0142	0.4300	0.4256	0.0036	1.1494	1.1368	0.0085	2.2412	2.2686
	B	1.7351			0.4268			1.1324			2.2607	
	C	1.7451			0.4220			1.1342			2.2856	
	D	1.7266			0.4235			1.1311			2.2867	
ICMA 1-03	A	2.0456	2.0237	0.0198	0.3684	0.3686	0.0013	1.1693	1.1737	0.0057	1.9614	1.9657
	B	2.0135			0.3672			1.1685			1.9708	
	C	2.0016			0.3704			1.1803			1.9759	
	D	2.0340			0.3685			1.1765			1.9548	

* angulo 92.3378

* angulo 98.537

* angulo 108.6094

* angulo 111.6147

C. Análisis químico de muestras ICMA

Muestra	Repetición	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Free Lime	BOGUE (CP)			
											C3S	C2S	C3A	C4AF
ICMA 57	A	21.52	5.97	2.38	66.62	1.32	0.86	0.1	1.29		62.21	14.76	11.79	7.24
	B													
	C													
	D													
ICMA 59	A	22.1	6.2	2.5	64.7	2.2	1.36	0.1	1.22	0.87	46.67	28.16	12.2	7.61
	B													
	C													
	D													
ICMA 60	A	23.65	3.55	4.02	65.61	2.16	0	0.06	0.4	0.4	56.13	25.46	2.61	12.23
	B													
	C													
	D													
ICMA 61	A	20.572	5.415	3.098	63.484	0.711	1.792	0.121	0.726	0.381	59.74	13.91	9.11	9.43
	B													
	C													
	D													
ICMA 63	A	22.32	5.11	3.43	65.21	2.74	0.75	0.19	0.77		56.6	21.29	7.74	10.44
	B													
	C													
	D													
ICMA 65	A	22.02	4.67	3.53	63.17	2.23	1.53		1.1	0.18	52.66	23.41	6.4	10.74
	B													
	C													
	D													
ICMA 1-03	A	22.5	4.64	2.93	64.47	2.26	0.47	0.23	0.4	0.96	52.19	25.14	7.34	8.92
	B													
	C													
	D													

D. Información de muestras NIST

MUESTRA NIST	REPETICION	C3S			C2S			C3A			C4AF		
		VALOR CERTIFICADO	MINIMO	MAXIMO	VALOR CERTIFICADO	MINIMO	MAXIMO	VALOR CERTIFICADO	MINIMO	MAXIMO	VALOR CERTIFICADO	MINIMO	MAXIMO
2686	A	58.6	54.6	62.6	23.3	20.5	26.1	2.3	0.2	4.4	14.1	12.7	15.5
	B												
	C												
2687	A	73.6	69.8	77.4	9.1	6.3	11.9	12.1	7.2	17	2.2	0	5.3
	B												
	C												
2688	A	66.1	62.7	69.5	17.9	14.2	21.6	5	2.1	7.9	11.1	6	16.2
	B												
	C												

E. Datos de muestras NIST

Muestra NITS	Repetición	C3S			C2S			C3A			C4AF	
		INTENSIDAD Kj	INTENSIDAD PROMEDIO	DESVIACION ESTANDAR	INTENSIDAD Kj	INTENSIDAD PROMEDIO	DESVIACION ESTANDAR	INTENSIDAD Kj	INTENSIDAD PROMEDIO	DESVIACION ESTANDAR	INTENSIDAD Kj	INTENSIDAD PROMEDIO
2686	A	1.6758	1.6743	0.0180	0.4127	0.4144	0.0015	1.0792	1.0817	0.0055	2.2494	2.2461
	B	1.6915			0.4148			1.0880			2.2477	
	C	1.6555			0.4157			1.0778			2.2412	
2687	A	1.9885	1.9938	0.0060	0.4141	0.4109	0.0033	2.2245	2.2262	0.0020	1.2650	1.2624
	B	1.9925			0.4076			2.2284			1.2586	
	C	2.0003			0.4110			2.2258			1.2635	
2688	A	1.8243	1.8218	0.0047	0.3791	0.3784	0.0054	1.2192	1.2077	0.0113	2.3794	2.3666
	B	1.8247			0.3834			1.2073			2.3674	
	C	1.8164			0.3727			1.1966			2.3530	

F. Análisis Químico de muestras NIST

NIST	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Free Lime	BOGUE				FASES *			
										C3S	C2S	C3A	C4AF	alita	belita	ferrita	aluminita
2686	22.48	4.7	3.6	63.36	4.73	0.27	0.1	0.42	0.3	50	27	6	11	58.6 + 4.0	23.3 + 2.8	14.1 + 1.4	2.3 + 2.1
2687	21.43	5.53	1.98	67.2	1.48	0.83	0.14	0.72	2.2	68	10	11	6	73.6 + 3.8	9.1 + 2.8	2.2 + 3.1	12.1 + 4.9
2688	22.68	4.9	4.07	66.5	0.98	0.31	0.11	0.35	0.2	59	21	6	12	86.1 + 3.4	17.9 + 3.7	11.1 + 5.1	5.0 + 2.9

* valores + tolerancia

Apéndice 2

Determinación del ángulo de difracción para cada uno de los compuestos cristalinos en el clinker

5798XP-246

CEMENTOS PROGRESO - GT

6/21/2004 10:56:32

Gráfica de los barridos

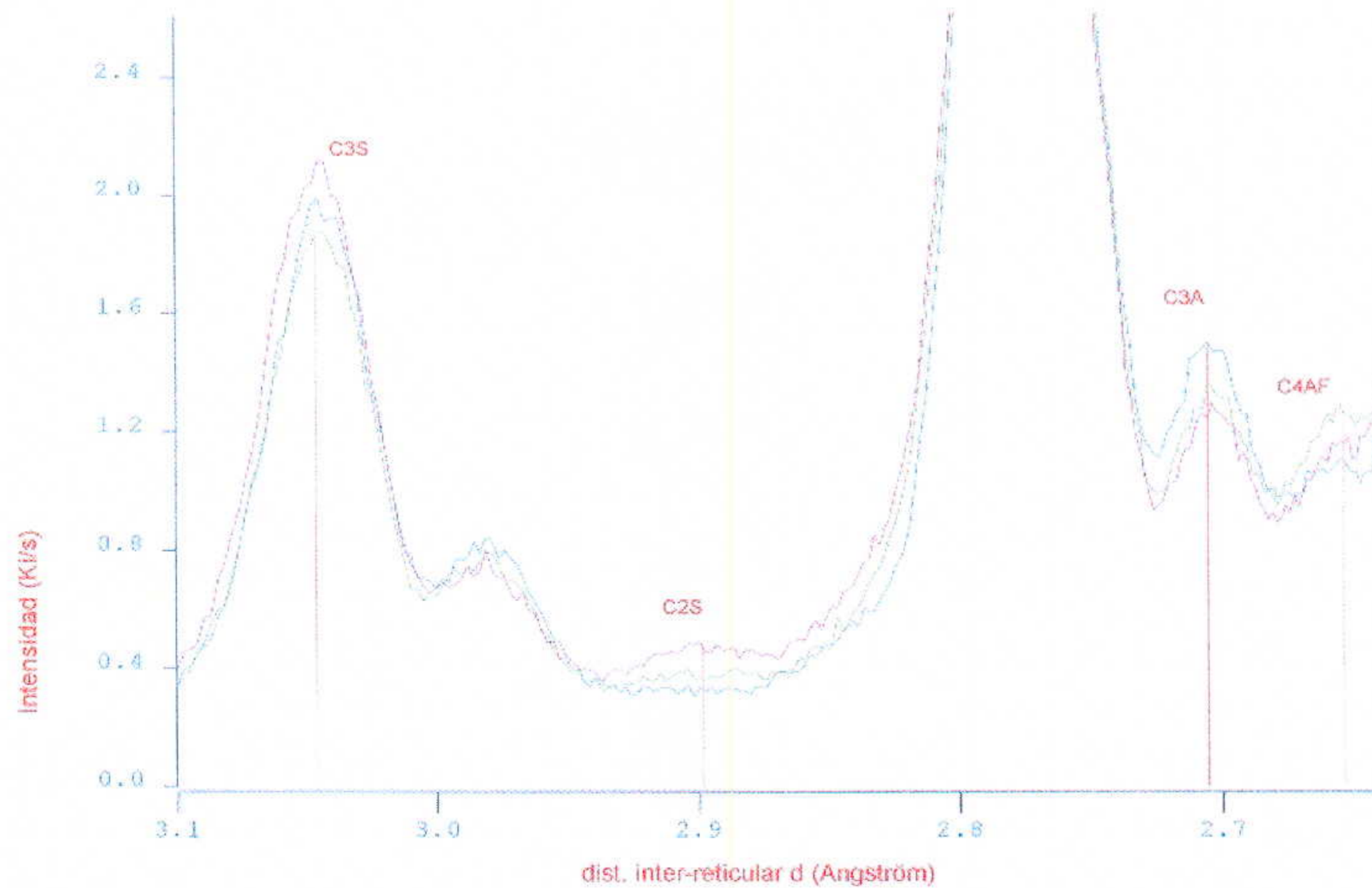
File Name: CLIH1-01.SCN

Fecha del archivo: 4/13/2004 15:35:12

Barrido 1: CLIH1-01 (461 13.4.2004 5H), de: CLIN_FAS, Gonió XRD: 1, 300 pasos

Barrido 2: CLIH2-01 (462 13.4.2004 1H), de: CLIN_FAS, Gonió XRD: 1, 300 pasos

Barrido 3: CLIH3-01 (463 13.4.2004 1H), de: CLIN_FAS, Gonió XRD: 1, 300 pasos



Informe de identificación:

	Barrido 1	Barrido 2	Barrido 3
Formato :	PCLINKER		
Fecha :	13.04.2004	13.04.2004	13.04.2004
Hora muestreo :	5:00	1:00	1:00
Goniómetro:	XRD 1	XRD 1	XRD 1
Cristal:			
Detector:	Kr	Kr	Kr
FBD	20 deg	20 deg	20 deg
Kv/mA:	30/80	30/80	30/80

Línea	Intensidad(Ki/s)			distancia d (Å)	Angulo (grad)
	Barrido 1	Barrido 2	Barrido 3		
C3S	1.8570	1.9815	2.0780	3.0340	92.2500
C2S	0.3683	0.3296	0.4755	2.8862	98.5373
C3A	1.3669	1.4993	1.2425	2.6930	108.6094
C4AF	1.2541	1.0987	1.1570	2.6411	111.8065

Apéndice 3

Curva de calibración para alita a 92.34 grados y 30 segundos

9800XP-246

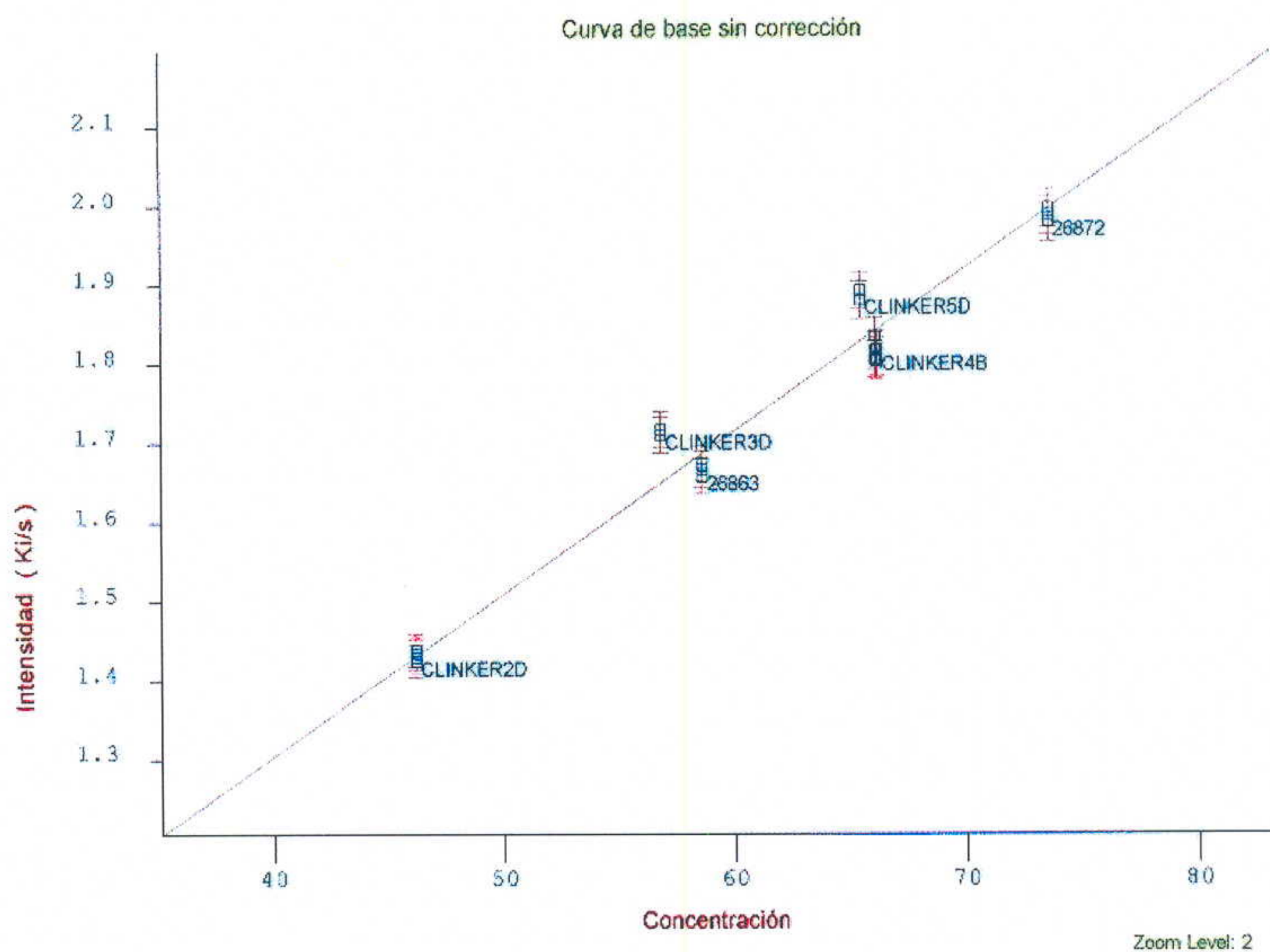
CEMENTOS PROGRESO - GT

10/14/2004 12:15:14

Resultados gráficos del MVR

Nombre matriz: CLINKER Matriz subgrupo: PRENSADO
Programa analítico: PCLINKER.PRG
Número de canales interferentes: 0 Número de muestras: 20

Elem. base: C 3S LDD (30 s): 5875.3 ppm BEC: 23.612 % Q: 0.021 (K/s)/% SEE: 1.7046



Apéndice 4

Curva de calibración para belita a 98.54 grados y 30 segundos.

9800XP-246

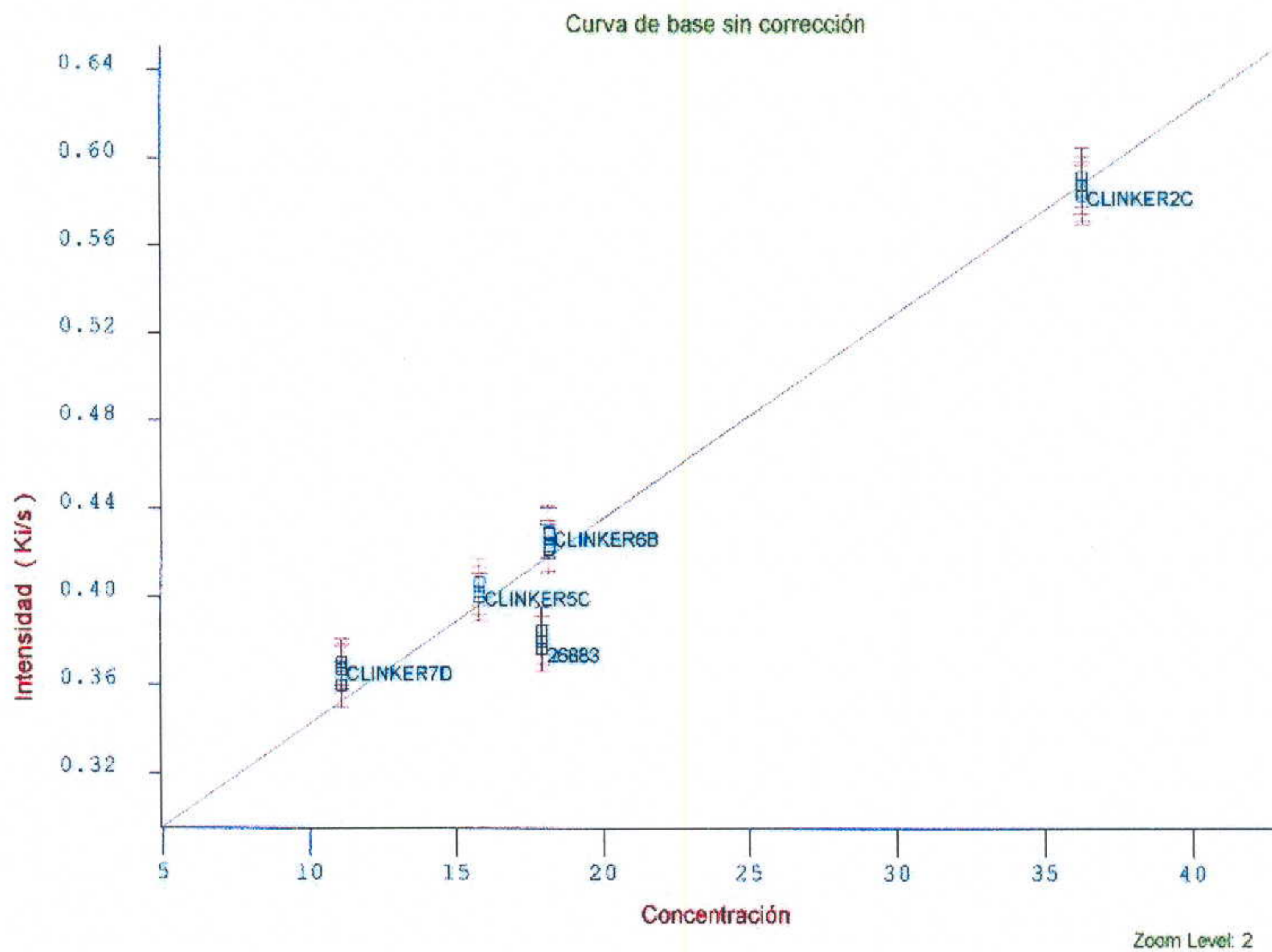
CEMENTOS PROGRESO - GT

10/14/2004 12:16:02

Resultados gráficos del MVR

Nombre matriz: CLINKER Matriz subgrupo: PRENSADO
Programa analítico: PCLINKER.PRG
Número de canales interferentes: 0 Número de muestras: 18

Elem base: C 2S LDD (30 s): 9246.0 ppm BEC: 26.643 % Q: 0.009 (K/s)/% SEE: 1.9272



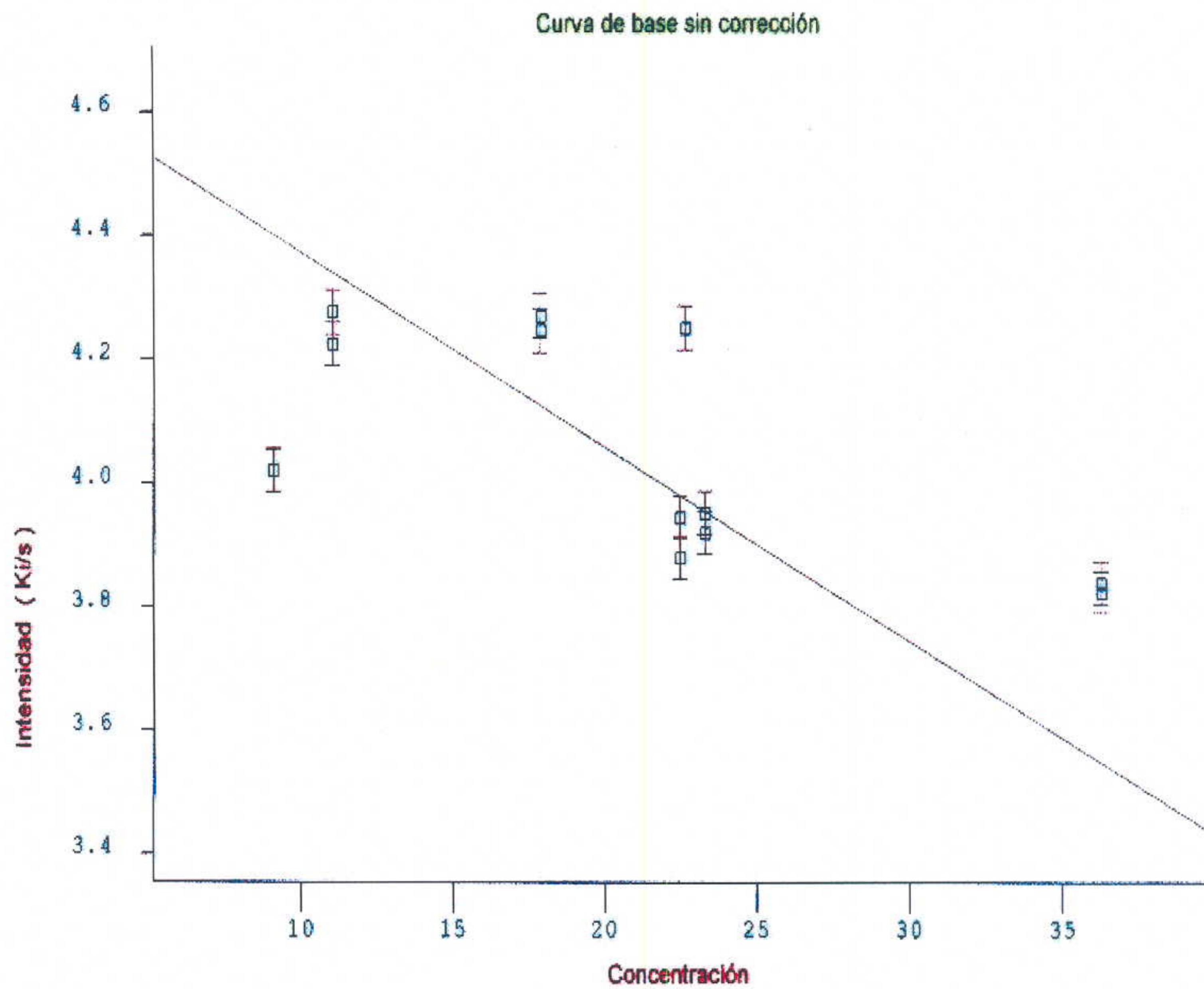
Apéndice 5

Curva de calibración para belita a 104.23 grados y 30 segundos

Resultados gráficos del MVR

Nombre matriz: CLINKER Matriz subgrupo: PRENSADO
Programa analítico: PCLINKE2.PRG
Número de canales interferentes: 0 Número de muestras: 13

Elem. base: C 2S Q: -0.031 (K/s)% SEE: 7.3786



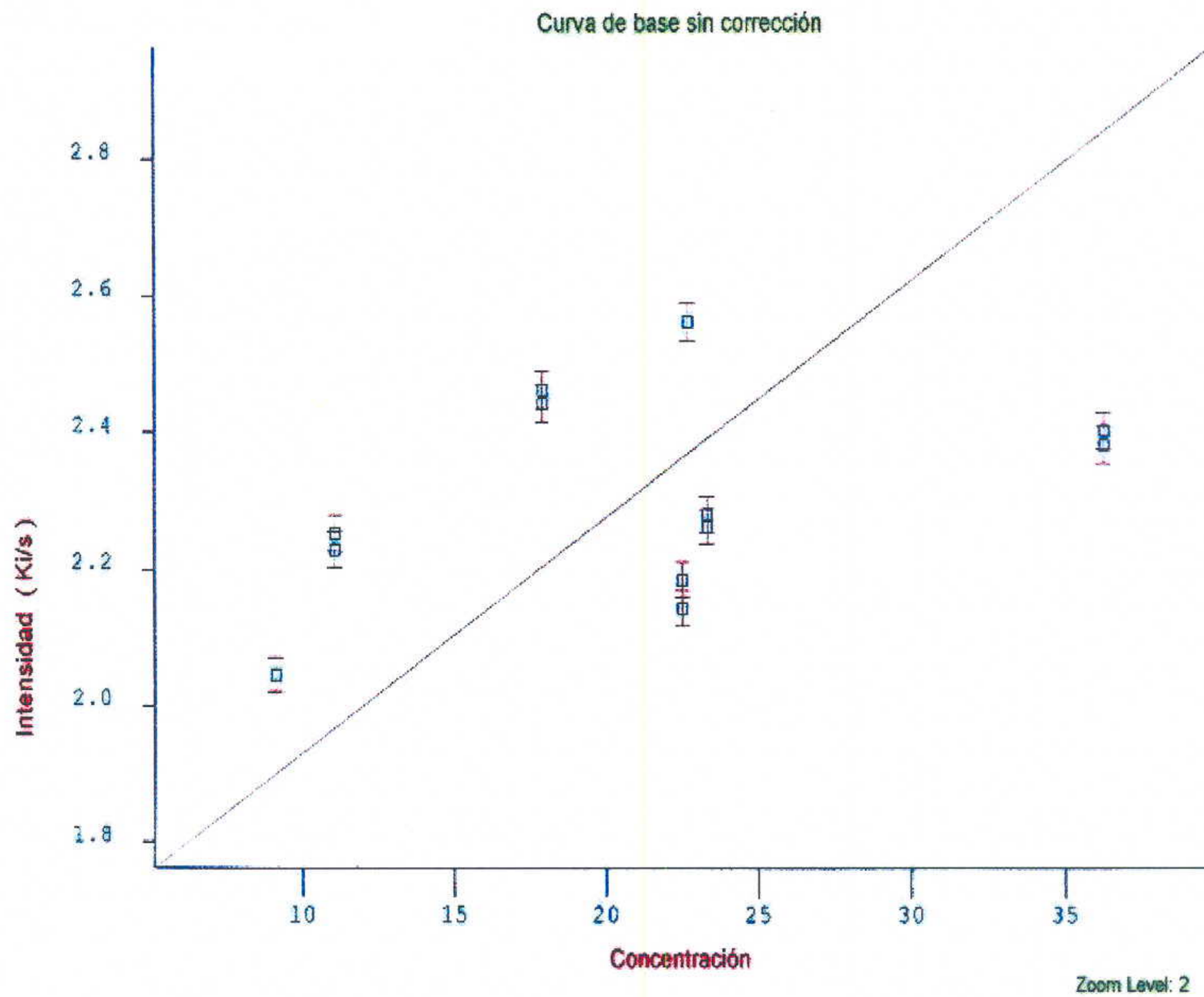
Apéndice 6

Curva de calibración para belita a 98.54 grados y 100 segundos

Resultados gráficos del MVR

Nombre matriz: CLINKER Matriz subgrupo: PRENSADO
Programa analítico: PCLINKER.PRG
Número de canales interferentes: 0 Número de muestras: 13

Elem. base: C 2S LDD (30 s): 6304.0 ppm BEC: 45.821 % Q: 0.035 (Ki/s)/% SEE: 8.0896



Apéndice 7

Curva de calibración para aluminato a 108.61 grados y 30 segundos

9800XP-246

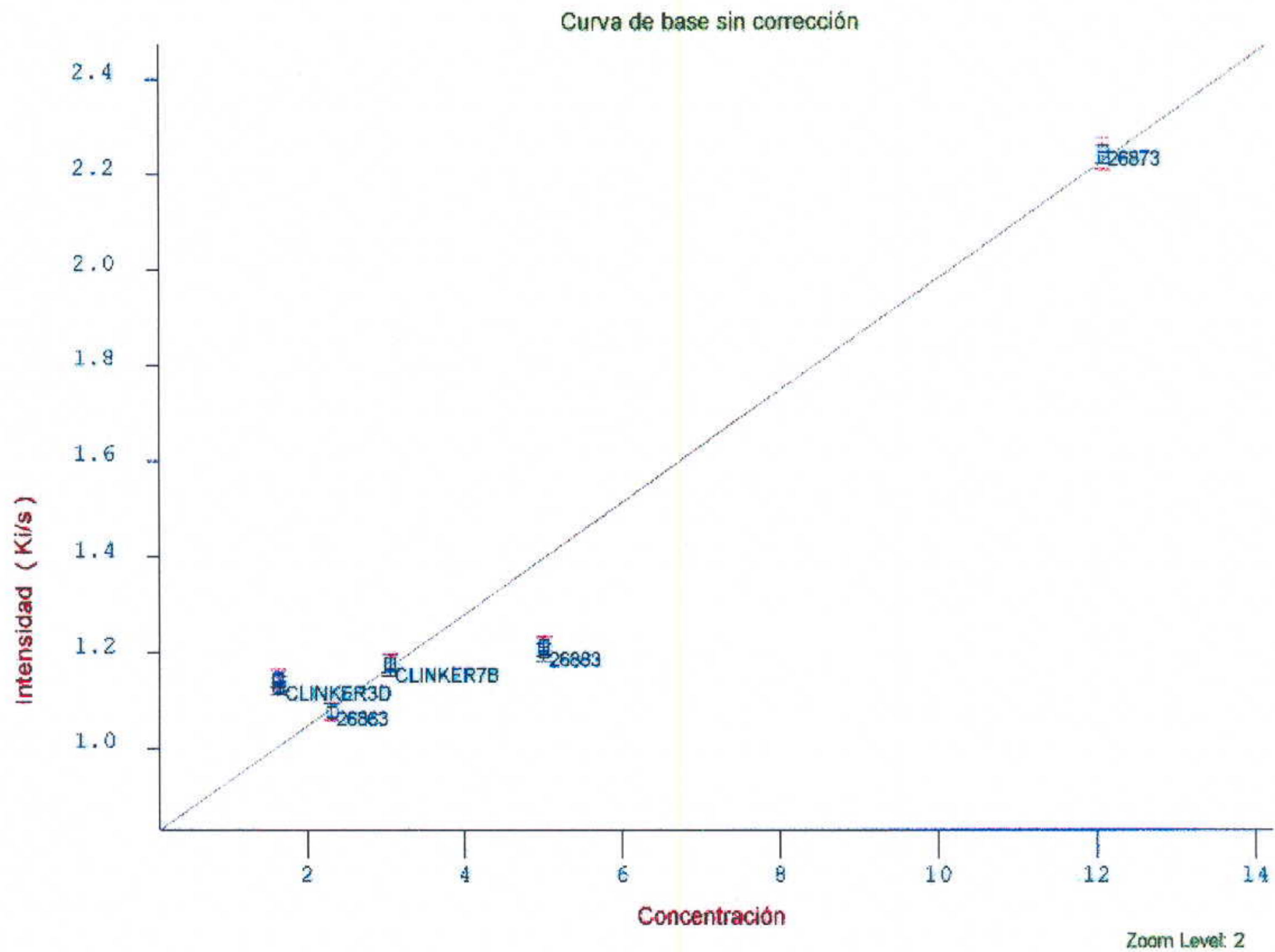
CEMENTOS PROGRESO - GT

10/14/2004 12:16:28

Resultados gráficos del MVR

Nombre matriz: CLINKER Matriz subgrupo: PRENSADO
Programa analítico: PCLINKER.PRG
Número de canales interferentes: 0 Número de muestras: 17

Elem. base: C 3A LDD (30 s): 1340.1 ppm BEC: 6.984 % Q: 0.117 (Ki/s)/% SEE: 0.9388



Apéndice 8

Curva de calibración para belita a 111.61 grados y 30 segundos

9800XP-246

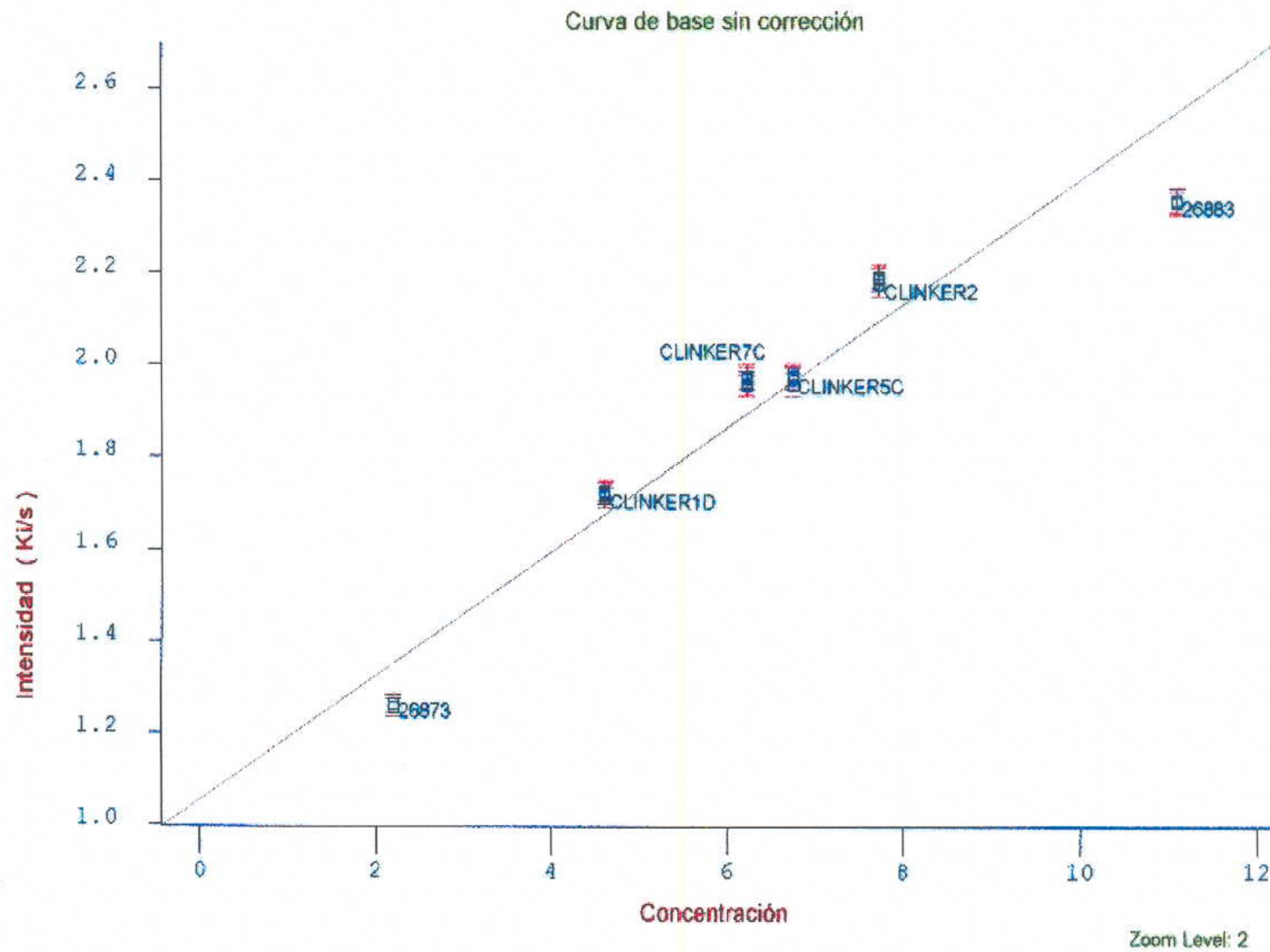
CEMENTOS PROGRESO - GT

10/14/2004 12:16:56

Resultados gráficos del MVR

Nombre matriz: CLINKER Matriz subgrupo: PRENSADO
Programa analítico: PCLINKER.PRG
Número de canales interferentes: 0 Número de muestras: 22

Elem. base: C 4AF LDD (30 s): 1322.6 ppm BEC: 7.846 % Q: 0.135 (Ki/s)/% SEE: 0.7405



Apéndice 9

Glosario

Alita	Silicato tricálcico (C_3S) cristalino, representa entre el 30-70% del clinker del cemento Portland.
Aluminato	Aluminato tricálcico (C_3A) cristalino, que representa entre el 2-15% del clinker del cemento Portland.
Arcilla	Roca sedimentaria formada por silicatos de aluminio, la que embebida en agua adquiere plasticidad.
Apisonar	Compactar fuertemente el concreto o cemento.
Belita	Silicato dicálcico (C_2S) cristalino, que se observa como cristales redondos marcados con estrias.
Blaine	Área ocupada por un gramo de cemento, determinada a partir de la permeabilidad al aire.
Cal hidratada	Cal apagada, hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$ obtenida por la reacción del agua con la cal viva.
Cal anhidra	Cal viva, óxido de calcio CaO obtenido directamente de la calcinación de piedra caliza.
Cemento	Material inorgánico o mezcla de materiales inorgánicos finamente molidos, que, a partir de su reacción química con el agua, forman hidratos que endurecen, tienen función aglomerante y desarrollan resistencia a compresión.

Cemento hidráulico	Cemento que aún sumergido en agua desarrolla sus propiedades hidráulicas.
Cemento hidráulico mezclado	Cemento hidráulico formado por clinker de cemento Portland y uno o más componentes inorgánicos, que en combinación contribuyen al desarrollo de resistencia a compresión del cemento.
Cemento Portland	Cemento hidráulico producido al pulverizar clinker de cemento Portland, junto con sulfato de calcio (yeso).
Clinker de cemento Portland	Mineral artificial compuesto por silicatos, aluminatos y ferroaluminatos de calcio, producidos en hornos, los cuales reaccionan con el agua y fraguan en pocos minutos.
Concreto	Aglomerado artificial de grava y arena, cohesionado mediante un cemento hidráulico.
Espectrometría	Medición de la distribución de una radiación compleja originada en la composición fraccionaria de la muestra del material analizado.
Esquisto	Nombre de rocas sedimentarias o metamórficas compuestas principalmente por óxidos de silicio y hierro.
Fase	Porción homogénea, físicamente distinta y mecánicamente separable de un material, que puede identificarse por su composición química y su estructura cristalina.

Fases del clinker	Porción de una muestra de clinker que puede ser identificada ópticamente y que tiene propiedades físicas y químicas distintas entre sí. Incluye tanto fases principales (alita, belita, aluminato y ferrita) como fases menores (cal libre, periclase, sulfatos de álcalis).
Ferrita	Solución sólida mayormente compuesta por aluminoferrita tetracalcica (C_4AF).
Fraguar	Llegar a endurecerse el cemento o concreto.
Material de referencia	Material cuyas propiedades físicas y/o químicas son conocidas y certificadas
Pasta	Mezcla de cemento con agua, de una consistencia establecida.
Periclase	Forma cristalina del óxido de magnesio.
Propiedades hidráulicas	Capacidad de un material de reaccionar con el agua, formando compuestos con función aglomerante, que endurecen y desarrollan resistencia a compresión.
Sulfatos de álcalis	Sulfato de sodio, sulfato de potasio y sulfatos dobles.
Tamiz	Cedazo utilizado para separar materiales sólidos según el tamaño de partícula.

AGRADECIMIENTOS

Lic. Luis Velásquez

Lic. Saúl Loaiza

Analistas y Asistentes

Laboratorio de Control de Calidad
Planta San Miguel, Cementos Progreso

Dr. Adrián Gil

Departamento de Química
Universidad del Valle de Guatemala

*“En cuestión de ciencia, la autoridad de miles
no vale el humilde razonamiento de un solo individuo”
Galileo Galilei*