

CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL Y ESTRUCTURAL DE
CEMENTOS TIPO I

Presentado por

FERNANDO ROMERO BLANCO

Trabajo de grado para optar por el título de Físico

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
Facultad de Ciencias
Escuela de Física
TUNJA
2015

CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL Y ESTRUCTURAL DE
CEMENTOS TIPO I

FERNANDO ROMERO BLANCO

Director

M.Sc. Cesar Armando Ortiz Otálora

Co-Director

M.g Jhonny Orlando Tolosa Cetina

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
Facultad de Ciencias
Escuela de Física
TUNJA
2015

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a las personas que me acompañaron en la realización de este informe y por el apoyo constante que me brindaron; y a las entidades publicas y privadas que me colaboraron para desarrollar este trabajo de forma adecuada.

También quiero agradecer a mis directores, que con su esfuerzo y dedicación me guiaron a culminar este proyecto de forma idónea, ya que sin su ayuda esta tarea hubiera tardado mucho más tiempo del esperado en ser realizada.

Al Dr Luciano Gobbo de la empresa Panalytical, por su colaboración, y por su constante ayuda para guiarme en los diferentes pasos que se deben tener en cuenta para el desarrollo de los diferentes análisis realizados. Agradezco a la empresa Alpha 1 por colaborarme a realizar el análisis de la composición química de las muestras, en su laboratorio, lo cual contribuyo enormemente en la culminación del trabajo.

Quiero agradecer a mi familia por su constante apoyo a las personas que me apoyaron en su debido momento, brindándome consejos que me impulsaron a realizar esta tarea en el día a día.

Índice general

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y CARACTERÍSTICAS DEL CEMENTO TIPO I	1
1.1. Descripción del problema	1
1.2. Objetivos	1
1.2.1. Objetivo general	1
1.2.2. Objetivos específicos	2
1.3. Cemento	2
1.3.1. Composición del cemento	2
1.3.2. El Clinker	3
1.3.3. Componentes minoritarios del cemento	3
1.3.4. Composición química y normas de los cementos	4
1.3.4.1. Norma NTC 321	4
1.3.4.2. Norma ASTM C150	5
2. PROPIEDADES FUNDAMENTALES DE LOS RAYOS-X	7
2.1. Propiedades de los rayos-X	7
2.2. Producción de los rayos-X	8
2.3. Características de emisión de radiación continua	10
2.4. Radiación característica de los rayos-X	10
2.5. Interacción radiación materia	12
2.5.1. Dispersión coherente (Rayleigh)	13
2.5.2. Dispersión incoherente (Efecto Compton)	13
3. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS UTILIZADAS	16
3.1. Espectroscopia de fluorescencia de rayos-X	16
3.1.1. Principio de fluorescencia de rayos-X	17

3.1.2.	Excitación de los elementos presentes en la muestra	17
3.1.3.	Efecto Auger	18
3.1.4.	Información de los espectro de FRX	19
3.1.4.1.	Fluorescencia dispersiva en longitudes de onda (WDXRF)	19
3.1.5.	Cuantificación de los espectros	20
3.2.	Fundamentos de la difracción de rayos-x	21
3.3.	Principios de la difracción de rayos-X	21
3.4.	Difractómetro de rayos-X	23
3.5.	Método de Rietveld	25
3.5.1.	Parámetros del refinamiento	26
3.5.2.	Criterios estadísticos para el refinamiento	27
4.	PREPARACIÓN DE MUESTRAS, EQUIPOS UTILIZADOS Y CONDICIONES INSTRUMENTALES.	29
4.1.	Preparación de muestras	29
4.1.1.	Secado	29
4.1.2.	Calcinación	29
4.1.3.	Fluorescencia de rayos-X	29
4.1.3.1.	Determinación de la composición elemental	30
4.1.4.	Difracción de rayos-X	31
4.1.4.1.	Obtención de los difractogramas	31
4.1.4.2.	Análisis cualitativo	32
4.1.4.3.	Identificación de compuestos	32
4.1.4.4.	Análisis cuantitativo	32
5.	ANÁLISIS Y RESULTADOS	33
5.1.	Cuantificación elemental de cada muestra estudiada	33
5.2.	Análisis cuantitativo de las fases en las muestras	36
5.3.	Conclusiones	61
	Bibliografía	64
	Apéndices	65
	A. Diagrama de fases mineralógicas del cemento	65

Índice de figuras

2.1. Tubo generador de rayos-X [20].	8
2.2. Representación esquemática de un espectro de rayos-X [20].	9
2.3. Niveles de energía y transiciones electrónicas permitidas [18].	12
2.4. Efecto Compton [17].	14
3.1. Descripción de la técnica de FRX [21].	16
3.2. Proceso de fluorescencia [10].	18
3.3. Efecto Auger [17].	19
3.4. Trayectoria del haz de rayos-X de un equipo de fluorescencia (tomada del texto citado [21]).	20
3.5. Espectro de FRX de un cemento (cortesía de la UNAM Mexico).	21
3.6. Ley de Bragg [31].	22
3.7. Información que contiene un pico en el difractograma [21].	23
3.8. Esquema del equipo, mostrando la trayectoria del haz de rayos-X [19].	24
4.1. Muestra en período de calcinación en un crisol [21].	30
4.2. Equipo de FRX Axios max de PANalytical.(http://www.panalytical.com)	31
5.1. Comparación de los componentes principales del cemento.	36
5.2. Difractograma de la muestra CEM I.	37
5.3. Difractograma de la muestra CEM II.	38
5.4. Difractograma de la muestra de CEM III.	39
5.5. Comparación de las fases mineralógicas presentes en las muestras de acuerdo a la proporción obtenida.	40
5.6. Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Alita.	41
5.7. Difractograma de la muestra CEM II resaltando la fase Alita.	42
5.8. Difractograma de la muestra CEM III resaltando la fase Alita.	43
5.9. Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Belita.	44
5.10. Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Belita.	45
5.11. Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Aluminato.	46
5.12. Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Aluminato.	47
5.13. Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Ferrita.	48
5.14. Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Ferrita.	49
5.15. Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Anhidrita.	50
5.16. Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Anhidrita.	51

5.17. Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Calcita.	52
5.18. Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Calcita.	53
5.19. Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase de Yeso.	54
5.20. Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Yeso. .	55
5.21. Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase de Cuarzo.	56
5.22. Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase de Cuarzo.	57
5.23. Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Dolomita.	58
5.24. Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Dolomita.	59
5.25. Esquema de barras, para las fases minoritarias de las diferentes muestras.	60
A.1. Diagrama esquemático donde se muestra la variación del contenido de fa- ses en la producción del cemento [1].	65

Índice de tablas

Tabla 1.1: Características principales de cada fase mineralógica del Clinker	3
Tabla 1.2: Componentes químicos del cemento[15]	4
Tabla 1.3: Requisitos de composición para los cementos (NTC 321).	5
Tabla 1.4: Requisitos de la composición para los cementos (ASTM C150)	6
Tabla 4.1: Condiciones instrumentales para obtener los difractogramas.	32
Tabla 5.1: Primera muestra de cemento analizada por FRX CEM I.	34
Tabla 5.2: Segunda muestra de cemento analizada por FRX CEM II.	34
Tabla 5.3: Tercera muestra de cemento analizada por FRX CEM III.	35

RESUMEN

En la región cundiboyacense las industrias cementeras, han contribuido al desarrollo de las diferentes obras civiles; las cuales requieren de unas propiedades físico-químicas adecuadas para las diferentes aplicaciones del cemento. Este trabajo consiste en caracterizar tres muestras de cemento tipo I diferentes, denominadas CEMI, CEMII y CEMIII, por medio de las técnicas de fluorescencia de rayos-X (FRX), y difracción de rayos-X (DRX); mediante la técnica de FRX se logró identificar la composición elemental, y su respectiva cuantificación de cada muestra. Con la técnica de DRX se determinaron las fases mineralógicas, presentes en cada una de las muestras analizadas; para realizar el análisis cuantitativo se utilizó el método de Rietveld el cual me permite determinar la proporción en peso de las diferentes fases.

Con los resultados obtenidos por estas dos técnicas, se llevo a cabo una comparación con las normas nacionales NTC 321 e internacionales ASTM C150; de acuerdo con estas normas en los análisis elementales se notó que las pérdidas al fuego para las muestras CEMII y CEMIII eran superiores al valor exigido por las normas, adicionalmente para los óxidos y las fases mineralógicas las normas no establecen una proporción específica, y como consecuencia de ello se compararon los resultados con otros análisis de autores reportados en la literatura Walter Duda y Harold Taylor. En este estudio se puede observar que las muestras analizadas cumplen con los porcentajes en peso establecidos por las normas.

INTRODUCCIÓN

El cemento es un material pulverizado que al ser mezclado con el agua forma una pasta conglomerante que fragua y endurece al exponerlos al aire o al sumergirlos en el agua; después de endurecida conserva su resistencia y es el agente que une el hormigón y el mortero [1,2].

El Clinker es el componente mayoritario del cemento el cual se obtiene por una mezcla homogénea de piedra caliza, arcillas y arena, que son finamente molidas, calcinadas en un horno a temperaturas entre 1300-1500°C, rápidamente se baja su temperatura para producir vitrificación parcial de los compuestos; luego se le adiciona yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para obtener finalmente el cemento [1,2]. El Clinker tiene diferentes fases que se conocen como alita (silicato tricálcico), Belita (silicato dicálcico), aluminato (aluminato tricálcico), ferrita (tetracálcico aluminoferrita), estos son los principales componentes mineralógicos del Clinker que han sido encontrados [1,2,3 y 4].

En este trabajo se caracterizó elemental y estructuralmente muestras de cemento tipo I producido en la región cundiboyacense, mediante las técnicas de fluorescencia de rayos-X (FRX) y difracción de rayos-X (DRX); con las cuales se obtuvo los diferentes espectros característicos de cada una.

De acuerdo con los resultados obtenidos para cada muestra, se identificaron algunos elementos y fases mineralógicas adicionales las cuales no son características de los cementos tipo I, también se determinó que las proporciones de algunos de ellos no son las adecuadas, las cuales se rigen por las normas internacionales ASTM C150 (American Society for Testing and Materials) [1, 4 y 5].

Las muestras se compraron de diferentes ferreterías, las cuales se colocaron debidamente en cada equipo para obtener la información característica de cada una de ellas mediante los análisis antes mencionados FRX y DRX.

En este documento se muestran los diferentes resultados, en los cuales se identificaron la composición elemental, y las fases mineralógicas que componen las muestras de cemento que se producen en la región cundiboyacense.

Capítulo 1

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y CARACTERÍSTICAS DEL CEMENTO TIPO I

1.1. Descripción del problema

En la región cundiboyacense y en el país se han venido desarrollando diferentes proyectos en infraestructura los cuales requieren que la materia prima aporte las propiedades físico-químicas adecuadas, que brinden seguridad y bienestar a la sociedad de la región y la nación.

En este trabajo se utilizaron las técnicas FRX y DRX, para caracterizar elemental y estructuralmente tres cementos tipo I de la región cundiboyacense, en ellos se determinaron las diferentes proporciones y estructuras que aportan características específicas a estas muestras, al encontrar alteraciones en la composición, tiende a cambiar estructuralmente este producto; esto afecta directamente las propiedades que se requieren para las diferentes obras civiles.

Algunas plantas cementeras realizan la caracterización, pero esto no garantiza que el producto final contenga las proporciones adecuadas de cada elemento y de las fases mineralógicas; los resultados obtenidos se compararon con otros estudios que se han realizado a cementos comerciales [3,4,5]. La caracterización estructural y elemental, se realizaron con un equipo de difracción de rayos-X y uno fluorescencia de rayos-X. Esta caracterización del cemento es de gran importancia ya que se logró determinar la composición de la materia prima que se usa en obras de construcción de la región.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Caracterizar elemental y estructuralmente tres cementos tipo I de la región de diferente marca y compararlos con resultados de patrones internacionales.

1.2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar elementalmente cada cemento tipo I producido en la región.
- Caracterizar estructuralmente tres muestras de cemento producidas por empresas cementeras de la región.
- Comparar los resultados obtenidos con resultados de patrones internacionales para verificar si cumplen con las diferentes normas establecidas para las industrias cementeras.
- Adquirir el conocimiento, destrezas y habilidades del proceso de caracterización de los cementos.

1.3. Cemento

El cemento es un material finamente molido que al mezclarse con agua producen reacciones químicas que crean una pasta conglomerante hidráulica que mantiene o fortalece la resistencia mecánica, en diferentes medios a los que se exponga la mezcla [1].

Las materias primas que se utilizan en los cementos son las calizas y arcillas, que al mezclarlas en proporciones adecuadas; se obtiene una mezcla homogénea que es llevada a un horno a temperatura 1300-1500 °C, y estas a su vez son finamente molidas para formar el Clinker; este con una pequeña proporción entre 3-8 % de yeso ($CaSO_4 \times 2H_2O$) para obtener el cemento [1,2,3].

1.3.1. Composición del cemento

El cemento se obtiene mediante una mezcla compleja de silicatos y aluminatos de calcio. Los principales óxidos que se presentan en la en la materia prima del cemento son [1 y 15].

- Cal: CaO_2
- Sílice: SiO_2
- Alúmina: Al_2O_3
- Oxido de Hierro: Fe_2O_3

Los anteriores óxidos en proporciones adecuadas son combinados para formar las cuatro fases mineralógicas principales del cemento. Estos componentes mineralógicos se obtienen luego de la calcinación de los óxidos principales, para obtener finalmente el Clinker que mezclado con una porción de yeso se obtiene el cemento [15].

1.3.2. El Clinker

Las fases mineralógicas del Clinker son los siguientes:

La Alita (C_3S) es el componente más importante en la producción del Clinker, tiene una proporción entre un 50-70 %, su fórmula química es Ca_3SiO_5 (silicato tricálcico); este compuesto es el encargado de dar la resistencia inicial. La Belita (C_2S) tiene una proporción de 15-30 %, su fórmula química es Ca_2SiO_4 (silicato dicálcico); este se encarga de aportar resistencia a largo plazo. El Aluminato (C_3A , Celita) contribuye entre 5-10 % en la fabricación del Clinker, su fórmula química $Ca_3Al_2O_6$ (aluminato tricálcico), la resistencia de este compuesto es a corto plazo. La Ferrita (C_4AF) aporta 5-15 % en la obtención del Clinker, su fórmula química Ca_2AlFeO_5 (tetracálcico aluminoferrita), la resistencia de este compuesto es nula pero es resistente a aguas agresivas [1 y 15].

En la Tabla 1.1 Se muestran las principales características que aportan las fases mayoritarias del cemento.

Tabla 1.1 Características principales de cada fase mineralógica del Clinker [1].

Compuesto	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Fraguado	Rápido	Lento	Muy rápido	Lento
Desarrollo de la resistencia	Rápido	Lento	Muy rápido	Lento
Contribución a la resistencia	Alta a corto plazo	Alta largo plazo	Baja	Muy baja
Calor de hidratación	Alto	Regular	Muy alto	Bajo
Estabilidad química	Buena	Muy buena	Mala	Buena

1.3.3. Componentes minoritarios del cemento

En las muestras de cemento se encuentran elementos en menor proporción, los cuales determinan las propiedades del cemento, estos componentes son: MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , CaO_2 (Cal libre), Mn_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 ; donde los óxidos de sodio y potasio se denominan como álcalis, los cuales pueden reaccionar con otros agregados del cemento, produciendo expansión o agrietamientos anormales en el hormigón; estos también aportan alta resistencia inicial lo cual influye en la velocidad de hidratación en el hormigón. Se pueden encontrar en las arcillas los cuales deben ser eliminados por volatilización, sino se logra eliminar se puede combinar con el CO_2 para formar carbonatos [1 y 15].

Los diferentes componentes del cemento los podemos encontrar en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Componentes químicos del cemento [15].

Nombre del compuesto	Compuesto	proporción
Cal	CaO	58 - 67 %
Sílice	SiO_2	16 - 26 %
Alúmina	Al_2O_3	4 - 8 %
Ferrita	Fe_2O_3	2 - 5 %
Álcalis (óxido de sodio y potasio)	Na_2O y K_2O	0 - 1 %
Óxido de magnesio	MgO	0.1 - 4 %
cal libre	CaO_2	0 - 2 %
Trióxido de azufre	SO_3	0.1 - 2.5 %
Oxido de manganeso	Mn_2O_3	0 - 3 %
Dioxido de titanio	TiO_2	0 - 0.5 %
Pentóxido de fósforo	P_2O_5	0 - 1.5 %

- Cal libre (CaO_2): cuando notamos la presencia de este óxido de calcio es debido a que la calcinación fue incompleta; o al momento de enfriarlo no se hizo de forma adecuada y debido a esta alteración se puede afectar uno de los compuestos principales del cemento como es la alita [15].
- Oxido de magnesio (MgO): Este componente lo podemos encontrar en la caliza, luego de la hidratación produce expansión en el cemento, y debido a esto se generan unas tensiones internas que fisura la estructura del hormigón ya endurecida. Por eso debe estar dentro de las proporciones establecidas en la Tabla 1.2 [1 y 15].
- Trióxido de azufre (SO_3): Este proviene de los combustibles utilizados en la calcinación. O también puede estar contenido cuando se adiciona el yeso si su proporción es menor a la indicada en la Tabla 1.2. Ocurre un fraguado rápido el cual afecta directamente la resistencia en el hormigón [1 y 15].
- Oxido de manganeso (Mn_2O_3): aporta la coloración al cemento, dando un tono marrón si se encuentra a un porcentaje mayor al establecido en la Tabla 1.2, este disminuye la resistencia a largo plazo en el cemento [1 y 15].
- Dioxido de titanio (TiO_2): si este componente es mayor al de la Tabla 1.2, la resistencia disminuye [1].
- Pentóxido de fósforo (P_2O_5): si su proporción es mayor a la adecuada dada en la Tabla 1.2, esto perturbará la cristalización de los compuestos en el cemento [1 y 15].

1.3.4. Composición química y normas de los cementos

1.3.4.1. Norma NTC 321

El cemento en Colombia tiene una composición química la cual tiene unos compuestos de carácter ácido y básico, los cuales se representan como óxidos que tienen una determinada proporción. Que se rigen mediante la norma NTC 321 (Norma técnica colombiana). Esta norma establece los diferentes requisitos químicos que deben cumplir los diferentes tipos de cemento, estos requisitos se presentan en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Requisitos de la composición para los cementos (NTC 321).

	Tipo I	Tipo 1M	Tipo II	Tipo III	TIPO IV	Tipo V
Dióxido de silicio (SiO_2), min %	-	-	21,0	-	-	-
Oxido de aluminio (Al_2O_3), max %	-	-	6,0	-	-	-
Oxido de hierro (Fe_2O_3), max %	-	-	6,0	-	6,5	-
Oxido de magnesio (MgO), max %	7,0	7,5	7,0	7,0	7,0	7,0
Trióxido de azufre (SO_3), max %	3,5	3,5	-	4,5	-	-
Pérdida al fuego, max %	-	5,0	4,0	4,0	3,5	4,0
Residuo insoluble, max %	-	4,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), max %	-	-	-	-	35,0	-
Silicato dicálcico (Ca_2SiO_5), min %	-	-	-	-	40,0	-
Aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$)	-	-	8,0	15,0	7,0	5,0
$(3CaOSiO_2) + (Ca_3SiO_5)$, max	-	-	58,0	-	-	-
Ferro-aluminato tetracálcico más el doble del aluminato tricálcico (Ca_2AlFeO_5) + 2(Ca_3SiO_5), o solución sólida ($4C_2O.Al_2O_3Fe_2O_3 + 2CaO.Fe_2O_3$) el que es aplicable, max %	-	-	-	-	-	20,0

En la Tabla 1.3 se muestra la composición elemental para los diferentes tipos de cementos; en ella se muestra la proporción en peso máximo que deben tener el óxido magnesio y el trióxido de azufre para muestras de cemento tipo I, que es el de nuestro interés. Adicionalmente se muestran los porcentajes que deben tener los diferentes óxidos y fases mineralógicas para los diferentes tipos de cemento.

1.3.4.2. Norma ASTM C150

En la Tabla 1.4 muestran los porcentajes de la composición elemental que deben tener los diferentes tipos cementos, de acuerdo con la norma ASTM C150 que establece estas proporciones con el fin de que cada una de las empresas cumpla con los requerimientos necesarios en el proceso de la fabricación del cemento.

Tabla 1.4. Requisitos de la composición para los cementos (ASTM C150).

Tipos de cementos	I y IA	II y IIA	III y IIIA	IV	V
Oxido de aluminio (Al_2O_3), max %	–	6,0	–	–	–
Oxido de hierro (Fe_2O_3), max %	–	6,0	–	6,5	–
Oxido de magnesio (MgO), max %	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Trióxido de azufre (SO_3), max % cuando (C_3A) es 8 % o menor cuando (C_3A) es más del 8 %	– 3,0 3,5	– 3,0	– 3,5 4,5	– 2,3	– 2,3
Pérdida al fuego, max %	3,0	3,0	3,0	2,5	3,0
Residuo insoluble, max %	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), max %	–	–	–	35,0	–
Silicato dicálcico (Ca_2SiO_5), min %	–	–	–	40,0	–
Aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$) ($3CaOSiO_2$)+(Ca_3SiO_5), max %	–	8,0	15,0	7,0	5,0
Ferro-aluminato tetracálcico más el doble del aluminato tricálcico (Ca_2AlFeO_5) + 2(Ca_3SiO_5), o solución solida ($4C_2O.Al_2O_3Fe_2O_3 + 2CaO.Fe_2O_3$) el que es aplicable, max %	–	–	–	–	25,0

En la Tabla 1.4 se muestra las proporciones regidas por la norma ASTM C150 para los diferentes tipos de cemento. Como nuestro interés es el cemento tipo I, en el cual se muestran los porcentajes para el óxido de magnesio, trióxido de azufre, perdida al fuego y el residuo insoluble, que debe tener una muestra de este tipo de cemento.

Capítulo 2

PROPIEDADES FUNDAMENTALES DE LOS RAYOS-X

2.1. Propiedades de los rayos-X

En 1895 el físico Wilhelm Röntgen descubre los rayos-X; él observó que algunos cristales como de Bario (Ba), que estando totalmente sellado era luminiscente cuando se producía una descarga generada por un tubo de rayos catódicos. En sus investigaciones se incluyó diferentes tipos de espesor, índice refractivo, densidad y composición química de diferentes materiales en el cual obtuvo imágenes fotográficas. Con este trabajo Röntgen recibe en 1901 el primer Premio Nobel de Física [17].

Debido a la naturaleza de los rayos-X, se crearon diferentes controversias. Barkla en 1906 encontró en sus experimentos que los rayos-X podían ser polarizados, de acuerdo a esto tenían que ser ondas. Por otro lado, los estudios realizados por Bragg indicaban que estos rayos-X tenían un comportamiento corpuscular. Barkla y Sadler en 1908 encontraron en sus experimentos que los rayos-X, contenían información característica del material analizado. Laue, Friedrich y Knipping en 1912 descubrieron que los rayos-X podían ser difractados por un cristal; donde luego Bragg encontró la ley de difracción [17].

Debido a diferentes aportes tanto teóricos como experimentales, los rayos-X se clasificaron como radiación electromagnética con longitud de onda corta, y como consecuencia de ello la energía es alta. La energía de los rayos-X y su frecuencia (ν) están dadas por la siguiente relación $E=h\nu$, donde h es la constante de Planck y como la frecuencia es $\nu = \frac{c}{\lambda}$, siendo c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda, esto se puede expresar de la siguiente forma [17]:

$$E (KeV) = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

La longitud de onda (λ) de los rayos-X es de 0.1—100 Å (Armstrong). Estos tienen propiedades que son características de este tipo de radiación electromagnética, las cuales son [16]:

- Son invisibles.
- Se propagan en línea recta a la velocidad de la luz.
- Se pueden reflejar, difractar o polarizar.
- Pueden liberar electrones de las capas internas de los átomos.
- Producen alteraciones biológicas, como por ejemplo mutaciones genéticas, y daños en las células vivas.

2.2. Producción de los rayos-X

Cuando aplicamos una diferencia de potencial, V , del orden de los KeV entre el filamento y el blanco, los electrones, e , son acelerados que a su vez adquieren energía cinética suficiente; estos salen del cátodo (filamento) y son conducidos hacia el ánodo (blanco metálico); cuando los electrones chocan contra el blanco, pierden energía cinética, tal como se muestra en la Figura 2.1 [20].

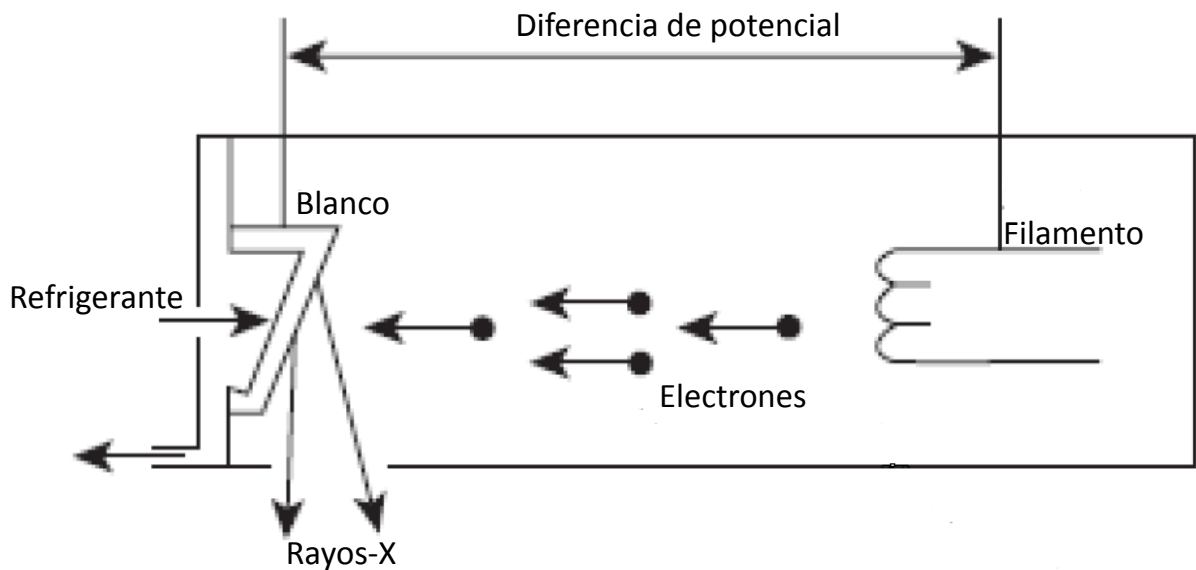


Figura 2.1: Tubo generador de rayos-X [20].

La desaceleración de los electrones produce una pérdida de la energía cinética entre los electrones, esta variación de energía genera rayos-X continuos con varias longitudes de onda. Cuando un electrón pierde toda su energía en una colisión, se generan rayos-X de máxima energía [20].

$$eV \equiv h\nu_{max} \quad (2.2)$$

La intensidad liberada de los rayos-X, en un intervalo de tiempo fijo, es equivalente al área bajo la curva, tal como se muestra en la Figura 2.2. Está se relaciona con el número atómico del blanco (Z) y la corriente (i) del tubo de rayos-X.

$$I_{cont} = AiZV \quad (2.3)$$

Donde A es una constante, Z es el número atómico del blanco, V es la diferencia de potencial que se aplica y i es la cantidad de corriente que circula en el circuito [20].

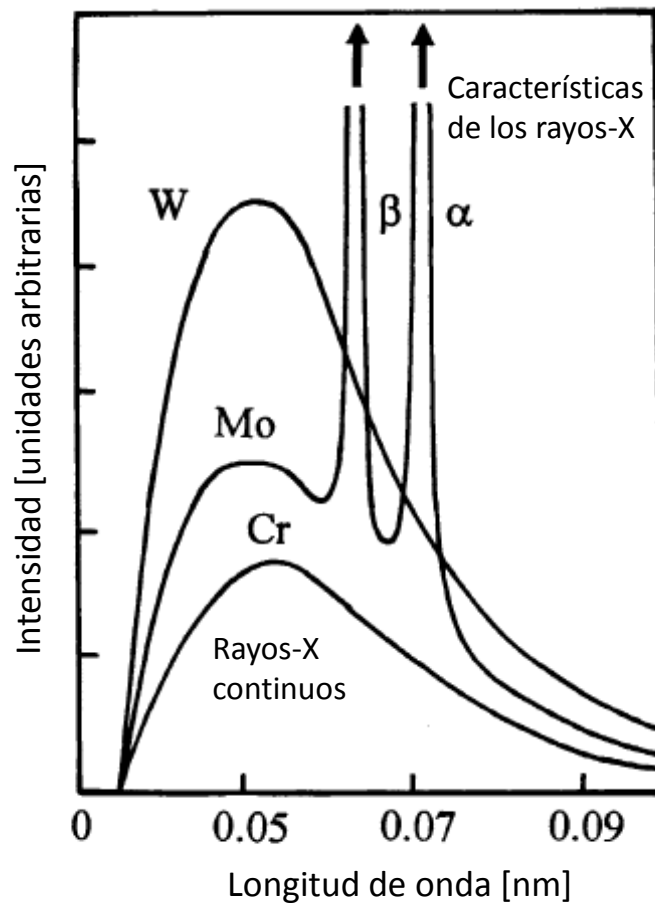


Figura 2.2: Representación esquemática de un espectro de rayos-X [20].

Otro tipo de fuente de rayos-X es la radiación del sincrotrón, donde los electrones con alta energía son confinados en un anillo, cuando estos se mueven en orbitas circulares, son acelerados hacia el centro del anillo para luego emitir radiación electromagnética. La fuente de sincrotrón es muy buena ya que la pérdida de energía térmica es minimizada, porque no hay que enfriar el blanco [16 y 17].

2.3. Características de emisión de radiación continúa

Los espectros de los rayos-X, generados por un tubo de rayos-X, nos muestran un esquema de numerosas intensidades de picos, denominados espectros de líneas características, superpuestas sobre un background continuo que se muestra en la Figura 2.2. Un espectro continuo es generado por la desaceleración rápida de electrones u otras partículas como los protones o partículas alpha (α), al interactuar con la nube electrónica de los átomos. La energía que se pierde en la interacción recibe el nombre de Bremsstrahlung. Esta es generalmente muy indeseable en las aplicaciones de análisis de difracción de rayos-X [17].

El valor de longitudes de ondas cortas (λ_{cor}), se pueden determinar mediante la diferencia de potencial entre los dos electrodos, tal como se muestra en la ecuación (2.4).

$$\lambda_{cor} = \frac{hc}{eV} \quad (2.4)$$

Siendo h la constante de Plank, c la velocidad de la luz, e es la carga del electrón y V la diferencia de potencial que se produce en el tubo de rayos-X.

2.4. Radiación característica de los rayos-X

El espectro de rayos-X generado por un tubo de rayos-X, consiste en varias intensidades de picos, y es llamado espectro de líneas características, superponiéndose en un background.

Las líneas características del elemento emisor se originan cuando se expulsan electrones de las capas internas del átomo, y se presentan unas transiciones internas, donde los electrones de las capas más externas bajan a ocupar las vacancias dejadas por los electrones expulsados. En cada una de las transiciones se libera energía que aparece como un fotón de rayos-X característico.

Para entender mejor las características de estas líneas espectrales, hay que conocer la estructura del átomo. De acuerdo con el modelo de Bohr, el átomo está constituido por el núcleo el cual contiene protones, neutrones y una nube de electrones alrededor del núcleo. Los electrones se encuentran en diferentes capas designadas como K, L, M etc. Siendo la capa K la más cercana al núcleo, los electrones se pueden clasificar de acuerdo al spin y momento angular, asignándole a cada uno de los parámetros un número cuántico el cual obedece con el principio de exclusión de Pauli. Estas posibles transiciones se pueden observar en la Figura 2.3, en ella se muestra la relación de los números cuánticos, donde dos electrones del mismo átomo no pueden tener los mismos números cuánticos [17].

Para cada capa le corresponde una energía de ligadura, que es la mínima energía que debe tener un fotón de rayos-X para expulsar un electrón de un nivel dado para un determinado elemento [18]. La energía de ligadura es mayor para los niveles cercanos al núcleo, y aumenta al aumentar el número atómico. La energía de ligadura electrónica se puede calcular mediante la teoría atómica de Bohr para el átomo de hidrógeno y átomos hidrogenoides, luego realizando ciertas consideraciones de las experiencias de Mosley; de modo que la ecuación (2.1) me permita calcular de manera aproximada la energía de los electrones de las capas K y L de los átomos.

$$E = \frac{me^4(Z - b)^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (2.5)$$

E = energía de ligadura electrónica (joules)

m = masa de reposo del electrón = $9,11 \times 10^{-31}$ kilogramos

e = carga eléctrica del electrón = $1,6 \times 10^{-19}$ coulombs

Z = número atómico del elemento emisor de los rayos-X

b = constante de Mosley, con valores iguales a 1 y 7,4, para las capas K y L respectivamente.

ε_0 = permitividad eléctrica en el vacío = $8,8534 \cdot 10^{-12}$ coulombs.newton⁻¹.metro⁻².

h = constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-34}$ joules.s

n = número cuántico principal del nivel electrónico ($n = 1$ para capa K, $n = 2$ para capa L, etc.)

Reemplazando cada uno de los valores en la ecuación (2.5) está toma la siguiente forma:

$$E = 2,18 \times 10^{-18} \frac{(Z - b)^2}{n^2} \text{joules} \quad (2.6)$$

Como un $1eV = 1,6 \times 10^{-19}$ joules, y la ecuación (2.6) se quiere dejar en electronvoltios entonces queda de la siguiente forma:

$$E = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (2.7)$$

De acuerdo con la ecuación (2.7) se nota que la energía de ligadura para una capa, es directamente proporcional al número atómico al cuadrado (Z^2) del elemento.

Cuando es expulsado un electrón de las capas internas del átomo, este queda excitado y posteriormente se realiza un salto cuántico, donde los electrones más externos bajan a ocupar esta vacancia y se producen rayos-X característicos, de un elemento. Las transiciones se muestran en la Figura 2.3 [18].

Diagrama de Niveles de Energía Genérico

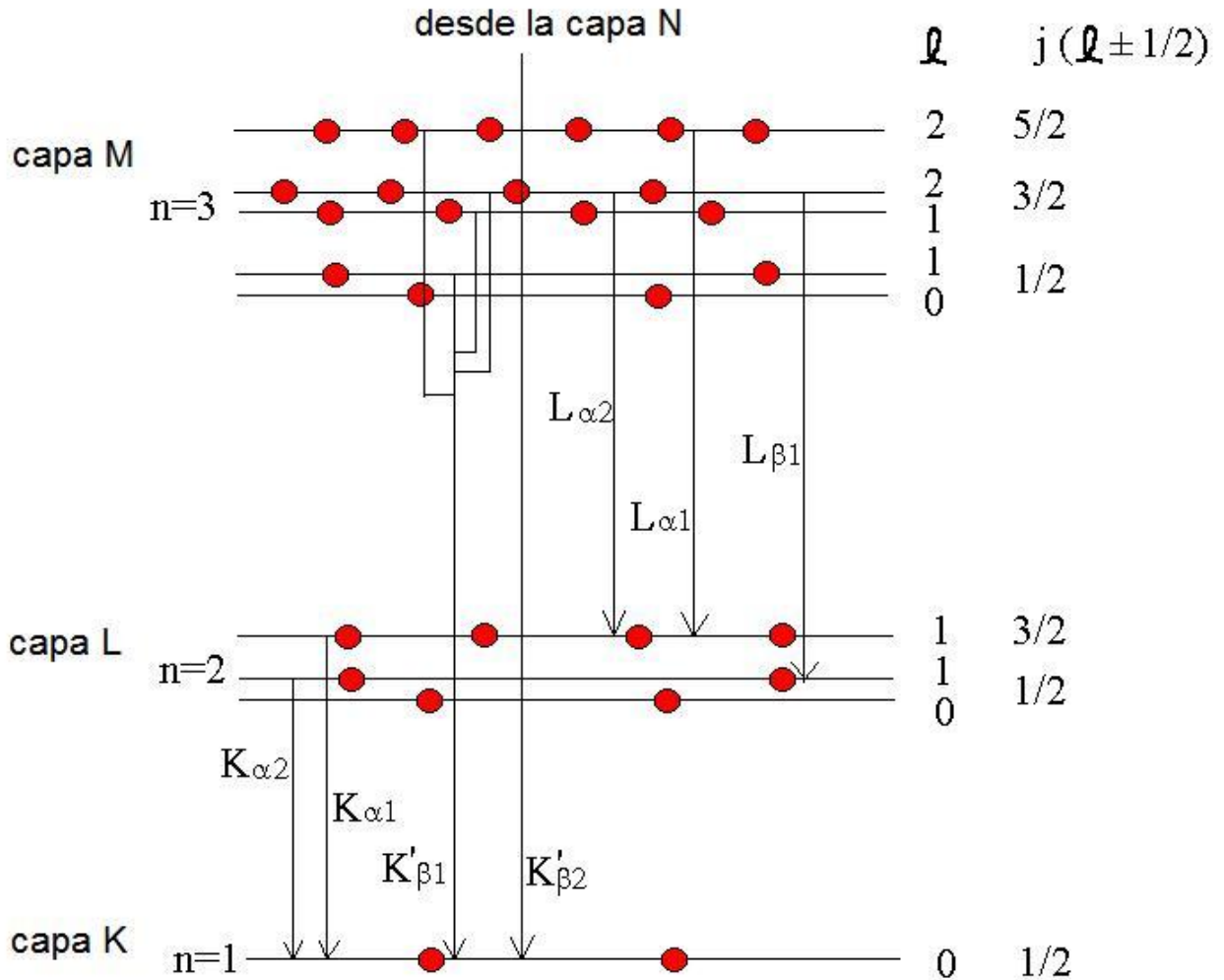


Figura 2.3: Niveles de energía y transiciones electrónicas permitidas [18].

2.5. Interacción radiación materia

Si un haz de rayos-X monocromático con intensidad I_0 incide sobre una muestra de espesor uniforme x (cm) y densidad ρ (g/cm^3). El haz saliente tendrá una intensidad I menor que I_0 , lo cual indica que los rayos-X se atenúan al atravesar la muestra, presentando absorción y dispersión [17]. La pérdida de esta intensidad está dada como:

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx \quad (2.8)$$

Donde μ es una constante de proporcionalidad conocida como el coeficiente de atenuación lineal del material. Integrando la ecuación (2.8) se obtiene:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.9)$$

El coeficiente μ representa la porción de intensidad atenuada por centímetro de muestra atravesado. Pero se suele trabajar mejor la intensidad atenuada por gramo del material, dada de la siguiente forma:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.10)$$

Sus unidades son cm^2/g . El coeficiente depende de la propiedad del elemento y depende de la energía y del número atómico, no depende de la densidad ni del estado físico de la muestra. La pérdida de intensidad es debida a los procesos de dispersión y de absorción que se describen en seguida [17].

2.5.1. Dispersión coherente (Rayleigh)

La dispersión coherente es un proceso en el cual los fotones son dispersados por la nube electrónica y no alcanza a ionizar el átomo. El fotón incidente es dispersado sin cambiar la frecuencia, la intensidad de la radiación dispersada por la nube electrónica, se determina al sumar la radiación dispersada de manera coherente por cada uno de los electrones del átomo, este tipo de dispersión se da a bajas energías, en materiales con número atómico alto.

2.5.2. Dispersión incoherente (Efecto Compton)

Cuando una onda electromagnética pasa por una región donde hay electrones libres o débilmente ligados al átomo, en el proceso de dispersión inelástica los fotones pierden energía al chocar con electrones libres, luego de esto se observa una radiación de frecuencia distinta. Este tipo de radiación se interpreta como una radiación dispersada por los electrones libres. La radiación dispersada tiene una longitud de onda mayor que la incidente y por ende su frecuencia (ν) es menor que la incidente (ν_0) es decir la energía disminuye. La radiación dispersada se caracteriza por tener una longitud de onda diferente para cada dirección de dispersión. A este fenómeno se le denomina dispersión de Compton [17].

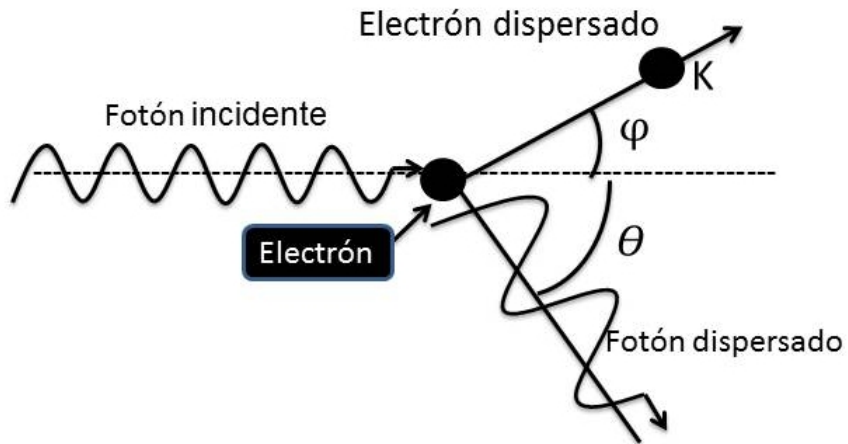


Figura 2.4: Efecto Compton [17].

La Figura 2.4 se ilustra el efecto Compton, donde un fotón de frecuencia ν_0 incide sobre un electrón libre en reposo. En la colisión el fotón es dispersado con un ángulo θ y una frecuencia ν menor, mientras que el electrón emerge a un ángulo con momento P y energía cinética K . Los fotones incidente y dispersado definen el plano de dispersión. Por conservación del momento angular se tiene:

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu}{c} \cos\theta + p \cos\varphi \quad (2.11)$$

En la dirección normal al plano de dispersión:

$$0 = \frac{h\nu}{c} \sin\theta + p \sin\varphi \quad (2.12)$$

Por conservación de la energía se tiene:

$$h\nu_0 = h\nu + K \quad (2.13)$$

Utilizando la expresión relativista:

$$pc = \sqrt{K(K + 2m_0c^2)} \quad (2.14)$$

con $m_0c^2 = 0,51MeV$ de las ecuaciones anteriores se llega a:

$$\Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos\theta) = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\theta) \quad (2.15)$$

Como $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ entonces

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_c(1 - \cos\theta) \quad (2.16)$$

Donde $\lambda_c = 0,0243\overset{0}{\text{Å}}$ es la llamada longitud de Compton. Cuando la energía del fotón incidente es comparable a la energía de ligadura de los electrones atómicos, tiene lugar el efecto fotoeléctrico [17].

Capítulo 3

DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS UTILIZADAS

3.1. Espectroscopia de fluorescencia de rayos-X

La técnica de fluorescencia de rayos-X (FRX), se utiliza en diferentes muestras sólidas, como: productos derivados del petróleo, cemento, carbón y en la agricultura etc. La FRX es una técnica de análisis, no destructiva, se utilizan rayos-X que inciden sobre toda la muestra, y está a su vez rota para dar mayor información de la muestra analizada. Se ha venido implementado en diferentes industrias, para el análisis de sus productos y para el control de calidad.

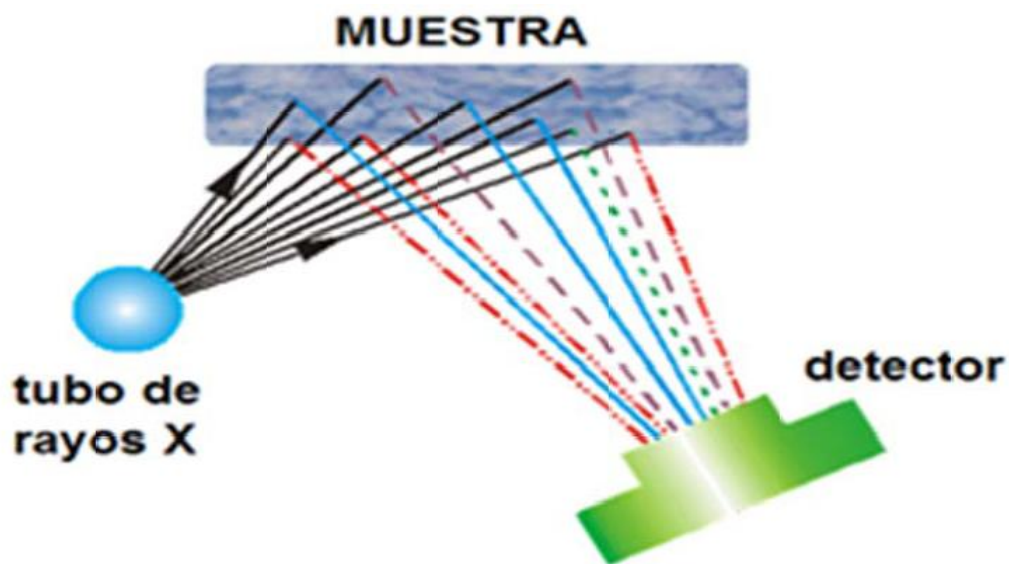


Figura 3.1: Descripción de la técnica de FRX [21].

Se utiliza un tubo de rayos-X, para generar el haz primario de rayos-X, con el cual se irradia la muestra, tal como se ilustra en la Figura 3.1; la radiación incidente puede ser dispersada sin pérdida de energía (Rayleigh), con pérdida de energía (Compton) o ser absorbida por elementos presentes en la muestra, este último efecto se le conoce como

efecto fotoeléctrico; el cual se produce cuando el haz primario de rayos-X es absorbido por un electrón de un átomo dejándolo excitado, y posteriormente expulsando electrones, denominados fotoelectrones [17].

3.1.1. Principio de fluorescencia de rayos-X

Cuando se bombardea la muestra con un haz primario rayos-X, si este haz tiene suficiente energía, al chocar con los electrones de las capas internas del átomo, se eyectan electrones y se generan vacancias. Al producirse estas vacancias el átomo presenta una condición inestable; para retornar el átomo al estado más estable, los electrones de las capas más externas experimentan una transición electrónica, en este proceso se produce un fotón de rayos-X característico cuya energía es la diferencia de las dos energías de ligadura de las correspondientes capas donde se produce la transición [16, 17 y 18].

3.1.2. Excitación de los elementos presentes en la muestra

Para realizar la excitación de los elementos, se realiza mediante partículas aceleradas como electrones, protones, iones o excitación por rayos-X, partículas alfa etc. Las fuentes de excitación más utilizadas son las maquinas generadoras de rayos-X. Para que se produzcan rayos-X característicos hay que expulsar los electrones de las capas internas de los átomos como puede ser del nivel K, la energía mínima requerida para arrancar el electrón debe ser mayor a la energía de ligadura del electrón de la capa que se quiere expulsar el electrón. La energía de ligadura electrónica, se puede calcular mediante la teoría atómica de Borh para el átomo de hidrógeno y átomos hidrogenoides, luego realizando ciertas consideraciones de las experiencias de Mossley; de modo que la ecuación (2.7) me permite calcular de manera aproximada la energía de los electrones de las capas K y L de los átomos dejada por el electrón expulsado quedando el átomo excitado, luego los electrones de los niveles más externos del átomo realizan una transición electrónica en la cual se libera energía que es igual a la diferencia de energía de los niveles y es característica de cada elemento. Este proceso describe la fluorescencia de rayos-X, esta se puede observar en la Figura 3.2 [16,17,18].

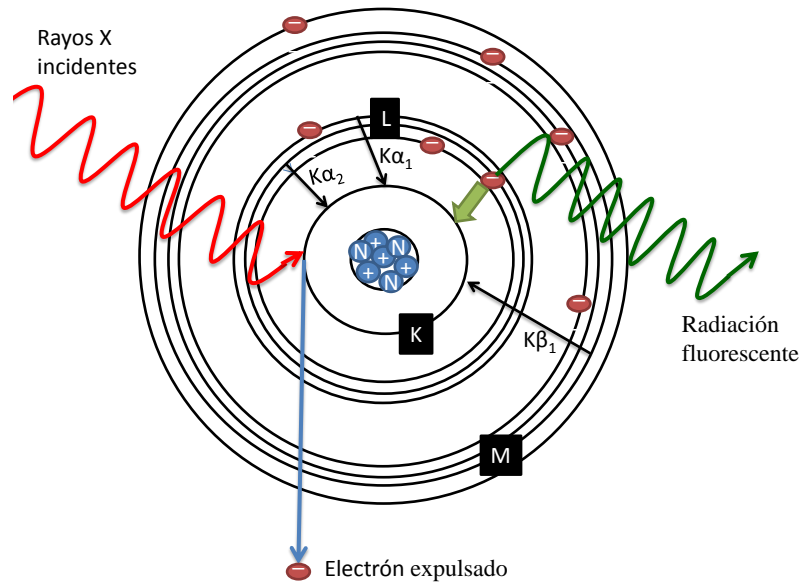


Figure 3.2: Proceso de fluorescencia [10].

3.1.3. Efecto Auger

El efecto Auger se da cuando un átomo excitado en lugar de relajarse emitiendo un fotón de rayos-X característico, lo hace emitiendo un electrón de las capas menos ligadas al átomo. Este electrón emitido recibe el nombre de electrón Auger, la probabilidad que este efecto ocurra, aumenta a medida que decrece la distancia entre los niveles de energía, y también es más posible que se presente para elementos de bajo número atómico (Z). Cuando el átomo queda excitado se produce una vacancia que puede ser de la capa K, y si otro electrón es expulsado por el efecto Auger, por ejemplo el de la capa L, el átomo queda doblemente ionizado; para retornar el átomo al estado más estable, realiza un salto electrónico simple o doble, dando lugar a radiación característica o satélite respectivamente. Luego de la ionización, se emite un fotoelectrón, esto casi siempre ocurre en la serie K_{α} [17,18]. Este efecto está representado en la Figura 3.3.

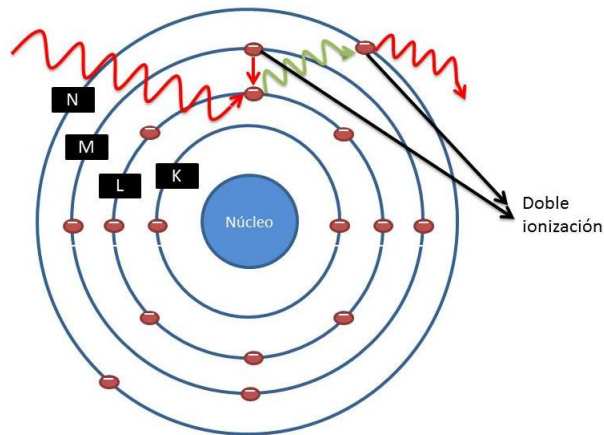


Figura 3.3: Efecto Auger [17].

3.1.4. Información de los espectro de FRX

La FRX se puede caracterizar mediante dos formas: una dispersiva en longitudes de onda y la otra dispersiva en energías; su principal diferencia es la forma de detección de la radiación, que es dispersada por la muestra.

3.1.4.1. Fluorescencia dispersiva en longitudes de onda (WDXRF)

La fluorescencia de rayos-X dispersiva en longitudes de onda, está es una de las técnicas más antiguas, que se desarrolló para realizar análisis elemental. La WDXRF, posee colimadores y unos analizadores que permiten cambiar la energía emergente de la muestra a longitudes de onda; este proceso se puede evidenciar en la Figura 3.4. También tiene en su sistema de detección compuesto por dos detectores, uno detecta longitudes de onda largas y longitudes de ondas cortas respectivamente [21].

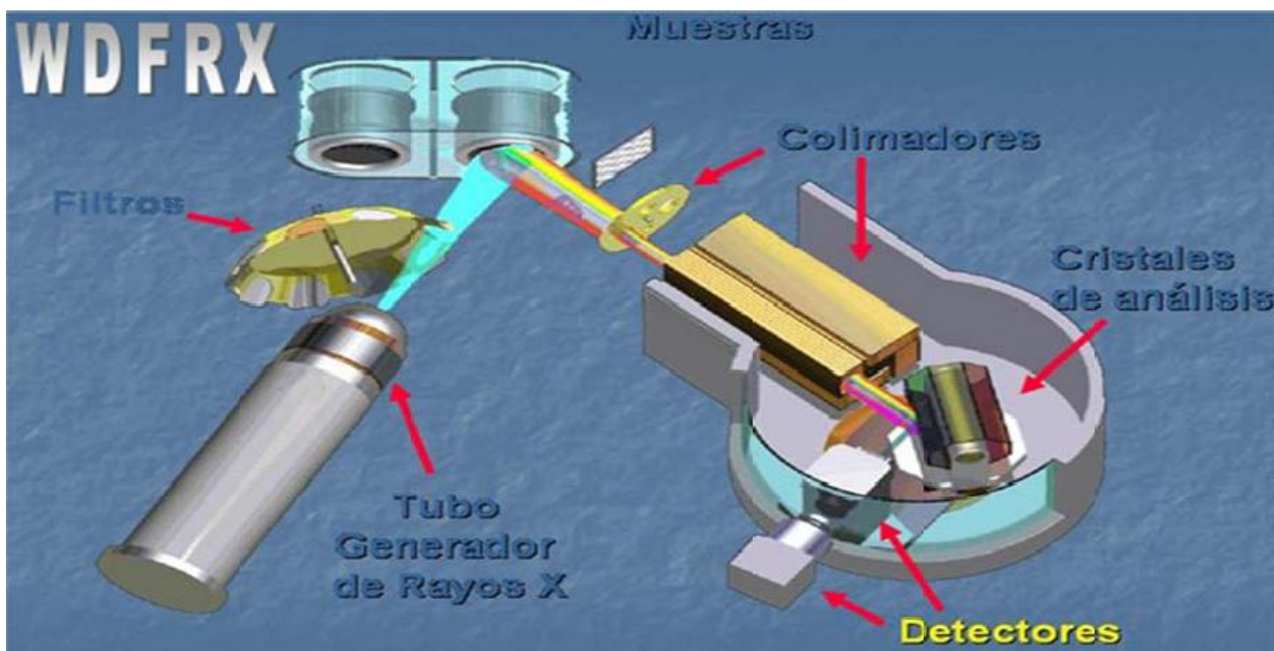


Figura 3.4: Trayectoria del haz de rayos-X de un equipo de fluorescencia (tomada del texto citado [21]).

3.1.5. Cuantificación de los espectros

Los elementos que se pueden detectar mediante la técnica de WDXRF, se encuentran entre el berilio y el uranio, tiene un límite de detección del orden de 1-20 ppm para muestras sólidas y para las muestras líquidas de 1-20 ppb [17].

Una vez se obtiene el espectro fluorescente, en el cual se identifican las líneas características, se comienza a medir las intensidades, para determinar la concentración de los diferentes elementos que componen la muestra; esta intensidad puede variar con el espesor de la muestra. También se debe tener precauciones con los efectos de matriz, estos se evitan teniendo una relación entre intensidad y concentración que sea lineal, es decir que cada átomo tenga la misma probabilidad de ser excitado y de emitir un fotón de rayos-X característico este se representa en la Figura 3.2. El espectro de la Figura 3.5 es característico de FRX, dispersivo en longitudes de onda, de una muestra de cemento; donde se muestran los picos característicos de algunos elementos en diferentes posiciones angulares, los picos tienen una determinada intensidad, que determina la proporción de cada elemento en la muestra.

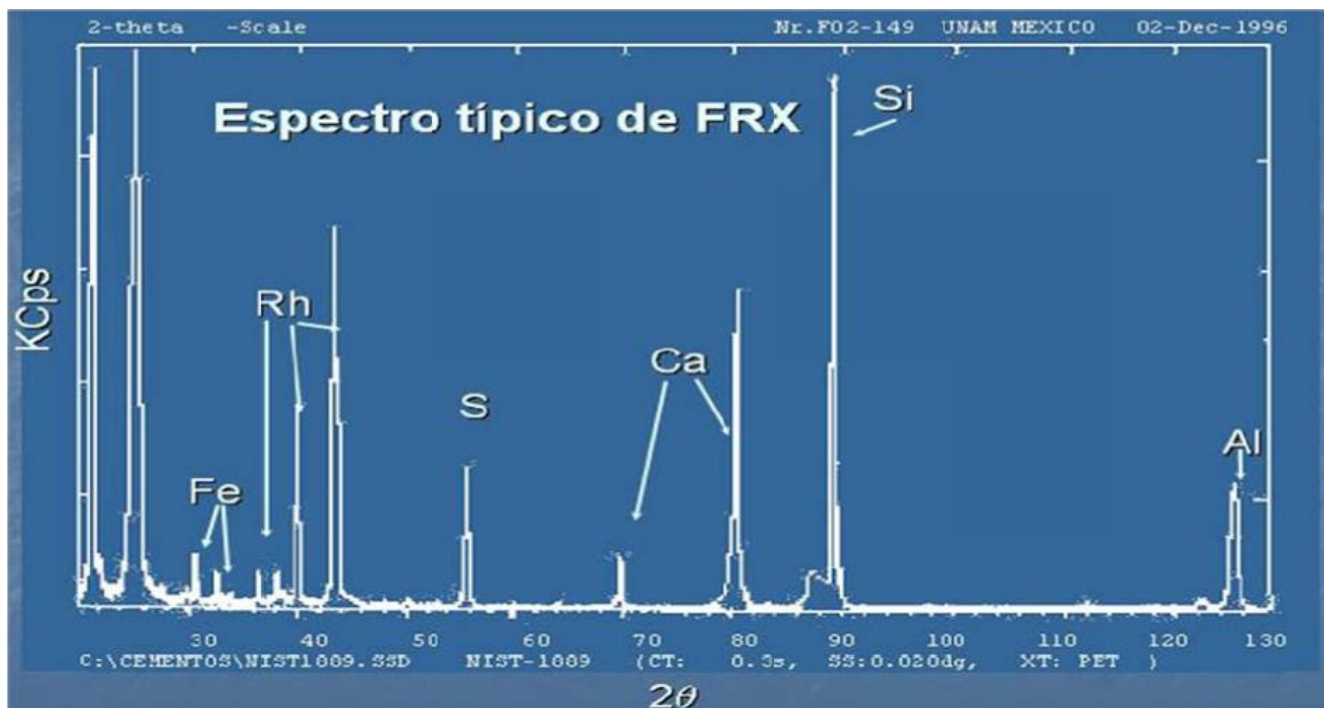


Figura 3.5: Espectro de FRX de un cemento (cortesía de la UNAM Mexico).

3.2. Fundamentos de la difracción de rayos-x

La difracción de rayos-X se produce al bombardear una muestra, con electrones de alta energía (energéticos) y es el producto de la dispersión coherente, generado por un arreglo periódico de átomos, iones y moléculas, que interfieren constructivamente en un lugar del espacio próximo. Esta técnica es no destructiva, la cual nos da información, sobre los parámetros de red, sistema cristalino, simetría, fracción cristalina y amorfa, el tamaño del cristal, orientaciones etc.

3.3. Principios de la difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X (DRX), se representa mediante un fenómeno de interacción entre un haz de rayos-X incidente sobre los electrones de los átomos que componen la muestra, relacionado directamente con la dispersión coherente. Esta técnica consiste en irradiar una muestra con un haz de rayos-X, y en la detección de los fotones de rayos-X difractados, que componen el haz difractado. Como los átomos están dispuestos periódicamente en el espacio, que es característica de una estructura cristalina; este fenómeno ocurre en las direcciones de dispersión, cumpliendo con la ley de Bragg (ecuación 3.1) [11,19].

Se tomó un haz monocromático, el cual tiene una determinada longitud de onda (λ) e incidiendo sobre la muestra a un ángulo θ , que es llamado el ángulo de Bragg.

La diferencia de caminos ópticos de dos rayos-X, están dados por $2d\sin\theta$ que se representa en la Figura 3.6. Se crea interferencia constructiva si la diferencia en las trayectorias de los haces difractados es un número entero n con longitud de onda λ , tal como se representa en la ecuación (3.1) [12 y 15].

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (3.1)$$

n : Es un número entero (0,1,2,3,... n).

λ : Es la longitud de onda.

d : Es la distancia de separación entre los planos paralelos sucesivos.

θ : Es el ángulo de incidencia del haz de rayos-X respecto a la muestra.

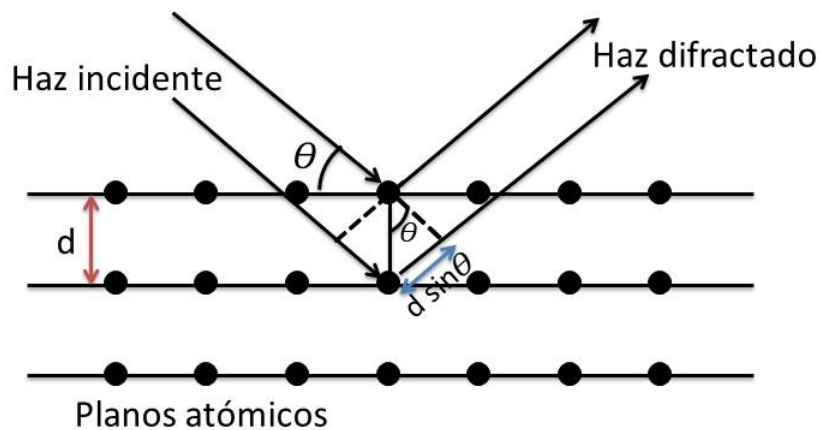


Figure 3.6: Ley de Bragg [31].

La difracción de Bragg se produce cuando la longitud de onda $\lambda \leq 2d$ por eso no es posible utilizar luz visible para que se produzca el fenómeno de la difracción; para caracterizar la materia prima como es el cemento u otros compuestos [12].

El haz difractado de fotones de rayos-X, que cumplen con la Ley de Bragg, son los encargados de llevar la información al detector, obteniéndose un espectro característico de la muestra que se está analizando; este espectro característico es de intensidades relativas (cps) en función de la posición angular 2θ , a esto se le conoce como un difractograma. En un difractograma estándar se muestran varias reflexiones, estas tienen una altura determinada, área integrada bajo la curva, una posición angular y un ancho que decae gradualmente a media que se aleja de la posición de máxima altura del pico tal como se muestra en la Figura 3.7.

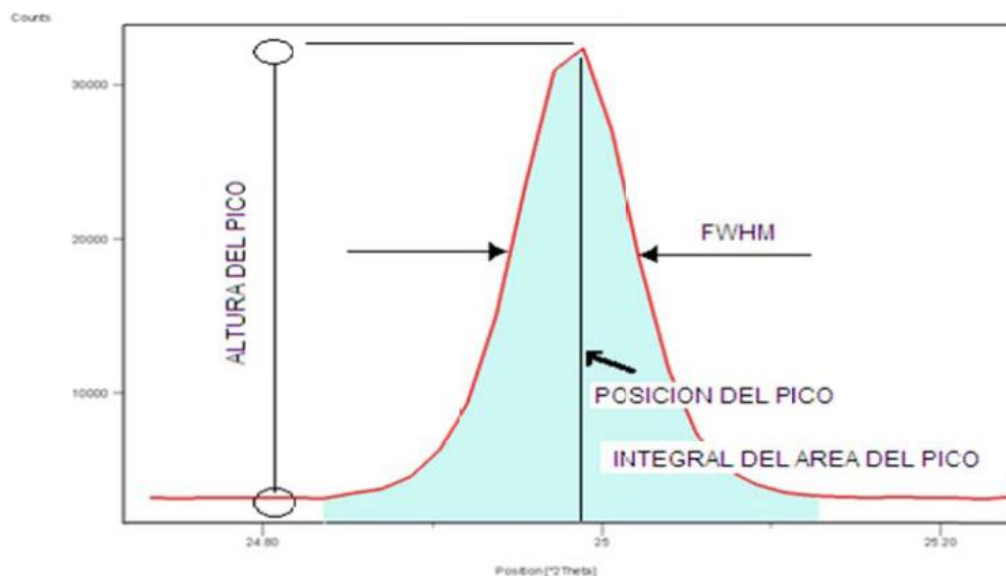


Figura 3.7: Información que contiene un pico en el difractograma [21].

De la Figura 3.7 se puede extraer información de la muestra; donde el pico determina la estructura del cristal, el área bajo la curva permite cuantificar la proporción de la fase presente y el ancho medio del pico principal (FWHM) me permite calcular el tamaño del cristal de la respectiva fase cristalina.

Para materiales policristalinos, se utiliza el método de polvo, la muestra se irradia con un haz de rayos-X monocromático en un difractómetro. Cada partícula se comporta como un pequeño cristal, las cuales están orientadas al azar. En la técnica de DRX, se pueden presentar inconvenientes para realizar el análisis, ya que puede ocurrir solapamiento de fases o compuestos cristalinos [16].

Para identificar cada fase presente en la muestra se hace mediante la comparación del difractograma con difractogramas característicos de cada compuesto los cuales se encuentran en la bases de datos como: La ICDD (International Center for Diffraction Data) o AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database) etc, y se agrupan como compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Con estas se pretende encontrar el mejor ajuste del difractograma experimental con uno de los estándares [19].

3.4. Difractómetro de rayos-X

A finales de 1990, los difractómetros comerciales utilizaban la geometría Bragg-Brentano, que fue destacado por Jenkins (en 1989) [19]. Un difractómetro está compuesto, básicamente por un tubo de rayos-X, un porta-muestra donde incide la radiación y un detector móvil. Algunos equipos modernos tienen una configuración Bragg-Brentano, son móviles el tubo de rayos-X y el detector en círculo por un goniómetro, la posición de la muestra es horizontal [19].

La radiación incidente sobre la muestra, se presentan fenómenos de difracción, dispersión y fluorescencia, como se utilizan los rayos-X difractados, hay que eliminar los otros tipos de radiación para evitar que se produzca ruido en el difractograma, este se elimina colocándose rejillas y monocromadores.

La mejor contribución en la aparición de líneas adicionales en el difractograma es la naturaleza de la fuente, siendo la emisión de $CuK\alpha$, que es el tipo de radiación más usada.

En la figura 3.8, se muestra el esquema del funcionamiento de un difractómetro, donde se muestra la trayectoria del haz de rayos-X.

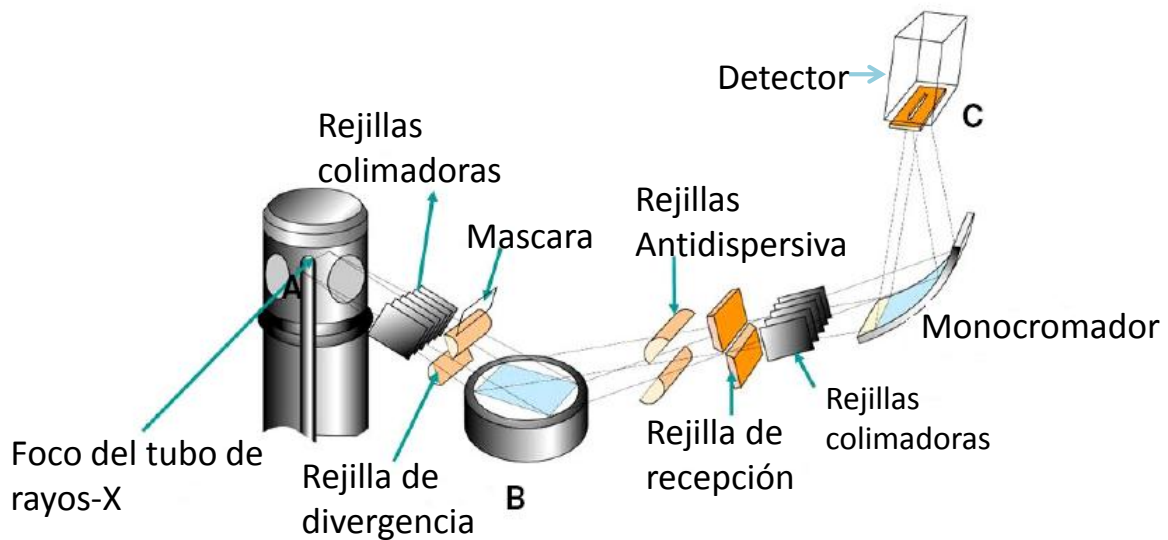


Figura 3.8: Esquema del equipo, mostrando la trayectoria del haz de rayos-X [19].

En este esquema se observa la trayectoria del haz de rayos-X que sale del tubo de rayos-X, por una ventana de berilio; luego atraviesa las rendijas paralelas (soller slit), pasando por las rendijas divergentes (Divergence slit) que son las que controlan del área del haz de rayos-X, que incide sobre la muestra (Sample). El haz difractado pasa por la rendija anti-dispersión (Anti-scatter Slit), la rendija receptora (Receiving Slit), las rendijas paralelas y posteriormente al monocromador secundario y finalmente alcanza el detector, la muestra debe colocar en el centro del eje del goniómetro [19].

Las rendijas paralelas tienen como función atenuar la divergencia axial del haz de rayos-X, las rendijas divergentes sirven para colimar el haz de rayos-X, de modo que la muestra reciba la mayor cantidad de radiación posible al mismo tiempo.

Los detectores más utilizados en los difractómetros convencionales son: contadores proporcionales a gas, diodos detectores de Si(Li), detector de germanio y el contador de

centelleo. El funcionamiento del detector de rayos-X es convertir los fotones de rayos-X en pulsos de voltaje. Otro tipo de detector que es usado en los equipos modernos en el X'Ceerator (Panalytical) el cual tiene varias celdas de recepción que funcionan simultáneamente cubriendo una área de aproximadamente 2° [19].

3.5. Método de Rietveld

El método de Rietveld (1969), tiene como objetivo simular un difractograma a partir de las estructuras de las fase mineralógicas que componen la muestra, permitiendo extraer la máxima información del espectro de rayos-X. analizando todo el difractograma y utilizando las intensidades individuales de cada paso angular, este método permite refinar las diferentes estructuras cristalinas complejas, y se ha venido aplicando para la determinación de las proporciones de fases mineralógicas en un difractograma con buena precisión, entre el calculado y el experimental. Este método fue desarrollado por Hugo Rietveld; que fue inicialmente para analizar patrones de neutrones, pero a través del tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X, con el cual se han obtenido buenos resultados; permitiendo refinar con excelente precisión los parámetros geométricos de las fases presentes en la muestra, parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño del cristal, y cuantificar las fases cristalinas aunque se presente la superposición de los picos de difracción, etc [19].

La forma encontrada por Rietveld para cuantificaciones fue comparando el espectro real de una muestra con espectros teóricos creados a partir de las fases mineralógicas encontradas; realizando una comparación punto a punto, las diferencias encontradas son ajustadas por el método de mínimos cuadrados [19].

Para aplicar este método es necesario conocer la estructura de las fases presentes en la muestra, con la cual se desea obtener un modelo teórico que tenga un buen ajuste al patrón de difracción de rayos-X experimental. Cuando se obtiene un difractograma se procede con el ajuste por el método Rietveld, en el cual se quiere minimizar las diferencias entre los difractogramas calculado y observado; la función que se quiera minimizar en el refinamiento se denomina residuo S_y está dada como [19]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal}) \quad (3.2)$$

$w_i = 1/y_i$ es la intensidad del i-ésimo paso del difractograma, y_i es la intensidad experimental en el paso i-ésimo del difractograma y y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i-ésimo donde i es la suma sobre todos los puntos.

El método de Rietveld con el paso del tiempo resulta ser una opción viable con la evolución de los computadores. Un difractograma es tratado de forma digital, el cual es representado por una serie de miles de puntos que conforman el difractograma, donde cada punto tiene una intensidad y_i y una posición angular $2\theta_i$. Un espectro de difracción de una muestra cristalina, está constituido por una serie de picos individuales, las cuales tienen

una determinada altura, una posición y un ancho; el área integrada bajo la curva es proporcional a la intensidad de Bragg I_K , donde K representa los índices de Miller (h,k,l) para un determinado plano cristalino, I_K es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura $|F_K|^2$, para una determinada fase. Las múltiples reflexiones de los rayos-X contribuyen a la formación de las intensidades y_i ; las intensidades calculadas y_{cal} se determinan por el factor de estructura $|F_K|^2$ tal como se muestra en la ecuación (3.3) y son calculados mediante un modelo estructural, el cual está compuesto por la suma de las contribuciones calculadas de las reflexiones de los rayos-X más la línea base.

$$y_{cal} = S \sum_K L_K \|F_K\|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (3.3)$$

Dónde: S es el factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la eficiencia del detector así como la óptica del equipo, K representa los índices de Miller (hkl) para una determinada reflexión, L_K representa los factores de Lorentz polarización y factor de multiplicidad, Φ es una función de perfil para la reflexión, donde se pueden tener funciones Gaussiana y Lorentziana o una combinación de ellas (pseudo – Voigt), $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de la posición de Bragg teórico $2\theta_K$, P_K representa la orientación preferencial, A representa el factor de absorción, F_K es el factor de estructura y y_{bi} es la contribución del fondo (Background) en el difractograma [19].

3.5.1. Parámetros del refinamiento

En el proceso de refinamiento de Rietveld los parámetros fundamentales son los siguientes:

1. Factor de escala: corresponde a la corrección de proporcionalidad entre el espectro calculado y el observado.
2. Fondo (Background): Este se corrige a partir de los datos recolectados del difractograma de la interpolación de estos puntos. Es importante conocer el fondo, ya que este aporta información respecto a la parte amorfa de la muestra que puede ser incluida al momento de realizar la cuantificación.
3. Perfil del pico: Para modelar el pico de difracción tenemos un conjunto de funciones analíticas las cuales relacionan los efectos de perfil. Las funciones que corrigen estos efectos de perfil son la ecuación Gaussiana y la Lorentziana estas corrigen la asimetría.
4. Parámetros de celda: los parámetros de celda se pueden corregir por la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), donde la distancia interplanar depende de los índices de Miller, por lo tanto los parámetros de celda ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).
5. Factor de estructura: Los parámetros variables de este factor incluye las posiciones atómicas, factores de temperatura isotrópicos y anisótropos y el número de ocupación.
6. Corrimiento del cero (zero Shift): los parámetros a corregir el corrimiento del cero es debido al corrimiento del punto focal en la óptica del difractómetro.

7. Orientación preferencial: Está de corregir los problemas generados al momento de preparar la muestra, la preocupación es poder controlar este efecto al momento de preparar la muestra.

Para la descripción del pico de difracción se cuenta con diferentes funciones analíticas las cuales generan una función normalizada. Estas funciones de perfil son típicamente descritas por tres parámetros, su posición ($2\theta_K$), una intensidad I_0 , y el ancho de la función representada por el ancho a media altura (FWMH).

En las diferentes industrias cementeras la técnica DRX es de gran importancia ya que permite cuantificar las diferentes fases presentes en el cemento de forma precisa; lo cual no había ocurrido antes de conocer esta técnica, la caracterización se realizaba mediante métodos que no cuantificaban de forma precisa como lo fue el método de bogue en el cual se asumía que la muestra no contenía impurezas, y al momento de cuantificar tenían un error aproximadamente del 5% en las diferentes muestras que se les realizaba este estudio.

3.5.2. Criterios estadísticos para el refinamiento

Al realizar el refinamiento se tienen en cuenta criterios de ajuste estadísticos numéricos, los cuales son utilizados durante el proceso estadístico de cada cálculo. Con estos criterios se puede verificar si el refinamiento que se está realizando es satisfactorio; los criterios estadísticos son frecuentemente utilizados para realizar el refinamiento por el método de Rietveld (Post e Bish, 1989; Young, 1995). estos criterios para el refinamiento se representan en las siguientes ecuaciones [19]:

- Residuo del factor de estructura (R_F):

$$R_F = \frac{\sum \left\| (I_K(obs))^{\frac{1}{2}} - (I_K(cal))^{\frac{1}{2}} \right\|}{\sum (I_K(obs))^{\frac{1}{2}}} \quad (3.4)$$

donde I_K , es la intensidad de Bragg.

- Residuo de Bragg (R_B):

$$R_B = \frac{\sum \left\| (I_K(obs)) - (I_K(cal)) \right\|}{\sum (I_K(obs))} \quad (3.5)$$

- Residuo del perfil (R_p):

$$R_p = \frac{\sum \left\| y_i(obs) - y_i(cal) \right\|}{\sum y_i(obs)} \quad (3.6)$$

donde y_i , es la intensidad para el paso i .

- Residuo del perfil ponderado (R_{wp}):

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i [y_i(obs) - y_i(cal)]^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (3.7)$$

donde w_i , es el valor ponderado asignado a cada paso.

- Residuo del valor esperado (R_e):

$$R_e = \left[\frac{N-P}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

donde N es el número de datos observados, P es el número de parámetros a refinar.

- Ajuste de bondad (X^2) es el mismo GOF (goodness of fit):

$$X^2 = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (3.9)$$

El valor adecuado de GOF debe estar entre $1 \leq X^2 \leq 1,3$, para un refinamiento perfecto, pero en la parte experimental se tienen valores del GOF de hasta 20. Los refinamientos inferiores al 5 son óptimos [19].

Capítulo 4

PREPARACIÓN DE MUESTRAS, EQUIPOS UTILIZADOS Y CONDICIONES INSTRUMENTALES.

En este capítulo se detallan las diferentes etapas para el desarrollo del trabajo, desde la preparación de las muestras y los análisis realizados, también se muestra las diferentes condiciones experimentales que se tuvieron en cuenta en cada uno de los equipos utilizados.

4.1. Preparación de muestras

Inicialmente se compraron tres muestras de cementos tipo I que se produce en las cementeras de la región cundiboyacense. A cada una de ellas se les realizó el cuarteo para su posterior análisis de FRX y DRX respectivamente.

4.1.1. Secado

Todas las muestras fueron llevadas un horno a 110°C durante un periodo de 12 horas, para eliminar la cantidad de humedad (base seca).

4.1.2. Calcinación

Cada muestra se mezcló con un fundente en un crisol, y posteriormente se llevo a un horno a 1200°C durante una hora, para obtener la calcinación o la perdida al fuego, donde se quema la materia orgánica que contiene la muestra.

4.1.3. Fluorescencia de rayos-X

Luego de obtener las muestras por cuarteo, y luego son llevadas a base seca, y posteriormente se lleva a un crisol mezclándola con un fundente denominado tetraborato de litio ($Li_2B_4O_7$) el punto de fusión es de 920°C a esta temperatura reacciona con óxidos alcalinos (CaO, MgO, K_2O), este crisol se lleva a un horno para su calcinación a una temperatura de 1200°C durante una hora, para posteriormente obtener la perla, que finalmente es la que se lleva al equipo de fluorescencia de rayos-X, para su respectivo

análisis. La calcinación se muestra en la Figura 4.1.



Figura 4.1: Muestra en período de calcinación en un crisol [21].

4.1.3.1. Determinación de la composición elemental

Todas las muestras fueron sometidas al análisis elemental, estos estudios se realizaron en el laboratorio de Alpha1 S.A. En este laboratorio fueron analizadas por medio de un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X, Axios max, marca Panalytical. Este equipo posee un tubo de rayos-X de 4kW, y tiene seis cristales analizadores, utiliza un software SuperQ para el análisis cuantitativo, este equipo se muestra en la Figura 4.2.



Figura 4.2: Equipo de FRX Axios max de PANalytical. (<http://www.panalytical.com>)

4.1.4. Difracción de rayos-X

Se prepararon las muestras en diferentes porta-muestra, las cuales se introdujeron en el difractómetro para obtener todos los difractogramas de DRX. Se utilizó el difractómetro X-Per Pro de Panalytical de la universidad nacional de Colombia (este tiene un detector Píxel, que es capaz de leer 100 elementos simultáneamente).

Para obtener la información para este estudio, los difractogramas fueron obtenidos en condiciones previamente conocidas de la literatura, estos se trataron utilizando un programa de computación específico. Fue posible la realización de análisis cuantitativos por el método de Rietveld.

4.1.4.1. Obtención de los difractogramas

Los difractogramas fueron obtenidos por medio de la radiación CuK_{α} . El conjunto de rendijas de dispersión y divergencia procuran que el haz de rayos-X siempre incida sobre la muestra, para cada posición angular, las condiciones instrumentales se representan en la Tabla 4.1

Tabla 4.1 Condiciones instrumentales para obtener los difractogramas.

	Características
Radiación	$CuK_{\alpha}(\lambda = 1,54186\text{Å})$
Voltaje del tubo	40KeV
Corriente del tubo	40mA
Velocidad	1revolución/s
Rendijas paralelas	0,4radianes
Ángulo inicial (2θ)	10°
Ángulo final (2θ)	70°
tiempo/paso angular (s)	20 – 60s
Paso angular (2θ)	0,02°
Tiempo de coleccionado	15 minutos

4.1.4.2. Análisis cualitativo

El análisis cualitativo corresponde a la identificación de las fases mineralógicas presentes en las muestras, para posteriormente realizar el análisis cuantitativo.

4.1.4.3. Identificación de compuestos

La identificación las diferentes fases mineralógicas, fue de vital importancia, para escoger las estructuras adecuadas para realizar el refinamiento por el método de Rietveld, y obtener el análisis cuantitativo. Está cuantificación se realizó mediante el programa X-Pert High Score plus versión 3.0 de Panalytical.

Las estructuras de los diferentes compuestos se obtuvieron mediante diferentes bases de datos, ICDD (The International Centre for Diffraction Data) en esta base de datos se consiguen los diferentes difractogramas estándares de las fases correspondientes, las cuales tienen una estructura definida.

4.1.4.4. Análisis cuantitativo

Al realizar el refinamiento de cada muestra, se realizó la inserción de las estructuras cristalinas de las fases previamente identificadas. En el análisis cualitativo es importante ya que se escogen las estructuras cristalinas más coherentes de las fases presentes en la muestra, en el cual se observa la posición de los picos de cada estructura cristalina utilizada en el refinamiento.

Los refinamientos se iniciaron con una función de la línea de base (Background), luego se refino el Zero Shift y el factor de escala al mismo tiempo, en una segunda etapa se refinaron las celdas unitarias de cada fase donde se notó una variación en los parámetros de cada celda. En la tercera etapa se refinó el perfil del pico en el cual se usa una función Gaussiana y Lorentziana. La ultima etapa se refina la orientación preferencial de cada fase presente en la muestra. Para cada fase se le realizaron cada una de estas etapas para tener un buen refinamiento de cada fase presente en la muestra [19].

Capítulo 5

ANÁLISIS Y RESULTADOS

5.1. Cuantificación elemental de cada muestra estudiada

Luego de obtener la información elemental por análisis de FRX, se procedió a compararla con las tablas 1.2, 1.3 y 1.4, en ellas se muestra la composición que debe tener una muestra de cemento tipo I.

De acuerdo con la Tabla 5.1 se muestra la composición elemental del cemento tipo I para la primera muestra (CEM I); donde se evidenció que el óxido de magnesio y el trióxido de azufre, tienen las proporciones adecuadas que se requieren en el cemento, donde esas proporciones en peso están de acuerdo por las normas NTC 321 Y ASTM C150 las cuales se pueden observar en las tablas 1.3 y 1.4 respectivamente.

Para el resto de óxidos que se encontraron presentes en la muestra las normas no los contemplan, se tomó porcentajes establecidos por el autor Walter Duda [15], estos porcentajes se muestran en la Tabla 1.2; que al compararla con la Tabla 5.1, se puede evidenciar que el óxido de calcio tiene un porcentaje en peso de 0.27 % menor al adecuado; y los otros tres componentes mayoritarios (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) se encuentran en las proporciones establecidos por este autor. Para el resto de óxidos como K_2O (óxido de potasio) el cual se encontró en una proporción óptima, no superando el 1.3%; el TiO_2 (Dióxido de titanio), el Mn_3O_4 (óxido de manganeso), P_2O_5 (pentóxido de fósforo) los cuales están en la proporción establecida en la Tabla 1.2, SrO (óxido estroncio), BaO (óxido bario), estos óxidos minoritarios no superan el 1 % en peso de toda la muestra y actúan como catalizadores en el hormigón [15].

Tabla 5.1 Muestra de CEMI, composición obtenida por FRX.

Nombre	Compuesto/elemento	Composición (%)
Sílice	SiO_2	25.20
Titanio	TiO_2	0.34
Aluminio	Al_2O_3	5.28
Hierro	Fe_2O_3	3.14
Manganeso	Mn_3O_4	0.04
Magnesio	MgO	1.36
Calcio	CaO	57.73
Potasio	K_2O	0.56
Fósforo	P_2O_5	0.14
Azufre	SO_3	1.87
Estroncio	SrO	0.27
Bario	BaO	0.04
Pérdidas	LOI	4.14

Debido a los procedimientos que se realizaron a la muestra, los cuales se explicaron en el capítulo 4; cuando se llevó a base seca se determinó la humedad de 0.9%; la pérdida al fuego (LOI) es de 4.14 % en peso, este porcentaje es mayor al exigido por la norma ASTM C150.

Tabla 5.2 Muestra de CEM II composición elemental

Nombre	Compuesto/elemento	Composición (%)
Sílice	SiO_2	36.62
Titanio	TiO_2	0.34
Aluminio	Al_2O_3	5.84
Hierro	Fe_2O_3	2.65
Manganeso	Mn_3O_4	0.06
Magnesio	MgO	0.38
Calcio	CaO	42.88
Potasio	K_2O	0.71
Fósforo	P_2O_5	0.20
Azufre	SO_3	2.28
Estroncio	SrO	0.06
Bario	BaO	0.07
Pérdidas	LOI	7.91

De acuerdo con los resultados obtenidos para la muestra de cemento CEM II de la Tabla 5.2; estos resultados se compararon con la Tabla 1.2 de Walter Duda, en ella se observa que de los cuatro componentes principales, la Sílice (SiO_2) se encuentra en una proporción mayor a la adecuada, es mayor aproximadamente 10 % lo cual es bastante grande; el CaO tiene una proporción menor de aproximadamente un 15 %, estos dos componentes son de gran importancia ya que componen las dos fases más importantes del cemento, la Alita y la Belita, que son las encargadas de aportar la resistencia inicial y a largo plazo, una alteración en su proporción tal como se evidencia de estos óxidos puede conllevar a

alteraciones químicas y físicas del hormigón no deseables [15]; los componentes Al_2O_3 y Fe_2O_3 están en el rango establecido por este autor. Los elementos minoritarios están en las proporciones adecuadas ya que estos no superan el 1 % en peso.

Para el trióxido de azufre y el óxido de magnesio tienen proporciones menores al valor máximo exigido por las normas NTC 321 y ASTM C150. Adicionalmente la muestra presentó una humedad del 0.58 % cuando se llevó a base seca, la pérdida al fuego, 7.91 %, está por encima en 4.91 % del valor exigido por la norma NTC 321.

Tabla 5.3 Muestra CEM III composición elemental

Nombre	Compuesto/elemento	Composición (%)
Sílice	SiO_2	32.04
Titanio	TiO_2	0.46
Aluminio	Al_2O_3	7.60
Hierro	Fe_2O_3	3.41
Manganeso	Mn_3O_4	0.14
Magnesio	MgO	0.93
Calcio	CaO	40.52
Potasio	K_2O	0.95
Fósforo	P_2O_5	0.17
Azufre	SO_3	1.79
Estroncio	SrO	0.06
Bario	BaO	0.04
Zinc	ZnO	0.06
Pérdidas	LOI	10.82

Los resultados de la Tabla 5.3, muestra la composición elemental de la muestra por medio de óxidos, al observar estos resultados se puede apreciar que el óxido de magnesio y el trióxido de azufre tienen valores menores al valor máximo de la proporción que exige la norma ASTM C150. Para el resto de óxidos como las normas no los contemplan se hizo la comparación con la Tabla 1.2 de Walter Duda al observar estos resultados se puede apreciar que dos componentes principales (CaO, SiO_2) del cemento, varían apreciablemente sus proporciones, el CaO , en un 18 % menor a su proporción ideal, el SiO_2 , aumento su proporción en aproximadamente un 6 %; Como estos dos óxidos son de gran importancia, ya que son los que forman los dos compuestos principales del cemento, los cuales se encargan de aportar propiedades físico-químicas que son características de un cemento, estas propiedades son: la resistencia inicial, final y el fraguado al hormigón [1 y 15].

Para los demás óxidos que tienen menor proporción (titanio, manganeso, fósforo, estroncio, bario y zinc) en la muestra, los cuales no superan el 1 % en peso, debido a esta proporción tan pequeña la norma exige un porcentaje. Adicionalmente la muestra presentó una humedad del 0.4 % cuando se llevó a base seca, la pérdida al fuego fue de 10.82 %, este valor es mayor en 7,82 % al valor exigido por la norma ASTM C150.

De acuerdo con Harold Taylor y Walter Duda indican que la variación de la proporción de los elementos hace que se produzca un desequilibrio en cada una de las reacciones del cemento, el cual no logra mantener un fraguado adecuado y sus propiedades físico-químicas pueden variar las características del cemento.

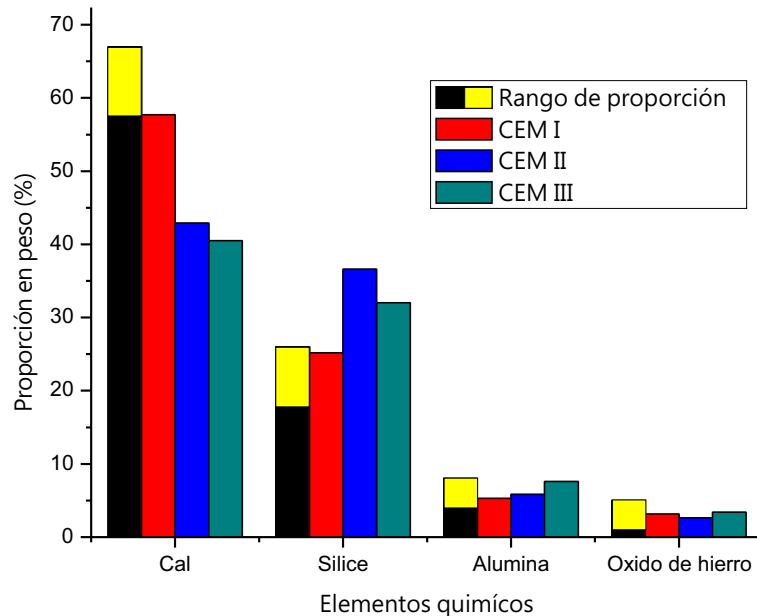


Figura 5.1: Comparación de los componentes principales del cemento.

En la Figura 5.1, se muestra un diagrama de barras en el cual se puede apreciar las diferencias de los cuatro óxidos principales de cada muestra analizada y comparar con la porción de color amarillo que es el valor estimado por Walter Duda, ya que la norma no establece un porcentaje específico. En esta figura se puede notar que el calcio y la sílice no se encuentran en la proporción deseada en cada una de las muestras analizadas de acuerdo con la Tabla 1.2 en la cual deben ser encontrados estos óxidos, y la alúmina y el óxido de hierro se puede notar que se encuentran en las proporciones adecuadas para cada una de las muestras analizadas.

5.2. Análisis cuantitativo de las fases en las muestras

Para el análisis de las fases presentes en las muestras se realiza la preparación como se expresa en el capítulo 4, de manera que se toman los difractogramas con las condiciones que se muestran en la tabla 4. Luego de obtenidos los difractogramas se procede a realizar un análisis semi-cuantitativo y posteriormente se realiza un análisis cuantitativo, por el método Rietveld.

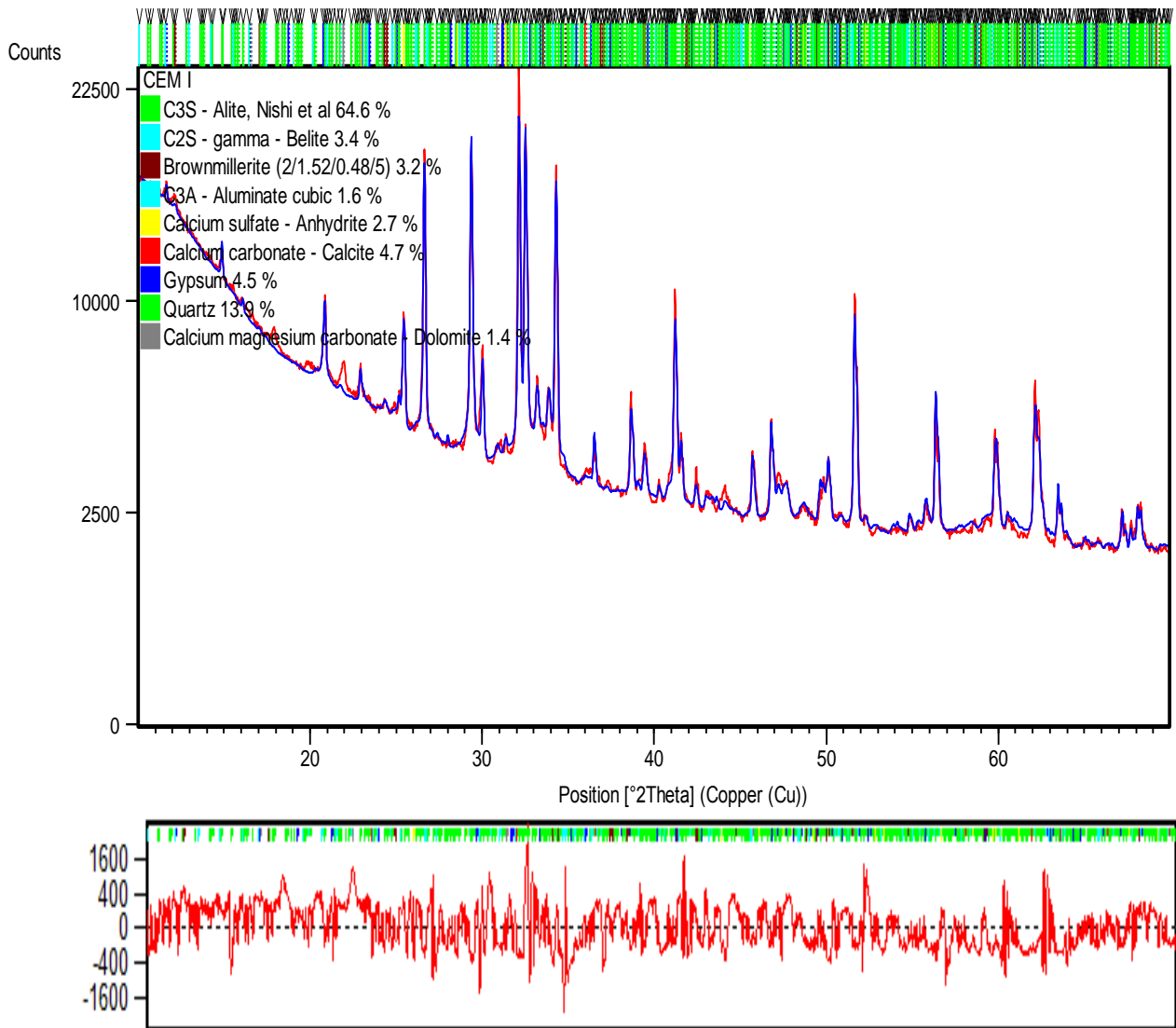


Figura 5.2: Difractograma de la muestra CEM I.

La Figura 5.2, muestra la diferencia entre el difractograma experimental (rojo) y el calculado (Azul). Se puede apreciar pequeñas variaciones entre el difractograma experimental y el calculado, de los diferentes picos. Debido a que las normas no establecen los porcentajes para las fases mineralógicas, se realizará una comparación de las proporciones establecidas por Harold Taylor las cuales se especifican en el capítulo 1; en la figura se observa que de las 4 fases mineralógicas mayoritarias del cemento solo la alita está en la proporción adecuada y las otras tres (Belita, Aluminato, Ferrita) se encuentran en diferentes proporciones a las que establece Taylor; la fase del yeso se encuentra en proporción adecuada; pero adicionalmente se encontraron otras fases que no son características del cemento las cuales tienen 22,7 % de proporción en peso dentro de la muestra [1]. El GOF (Goodness of fit) tiene un valor de 11,30 el cual está por encima del valor deseado.

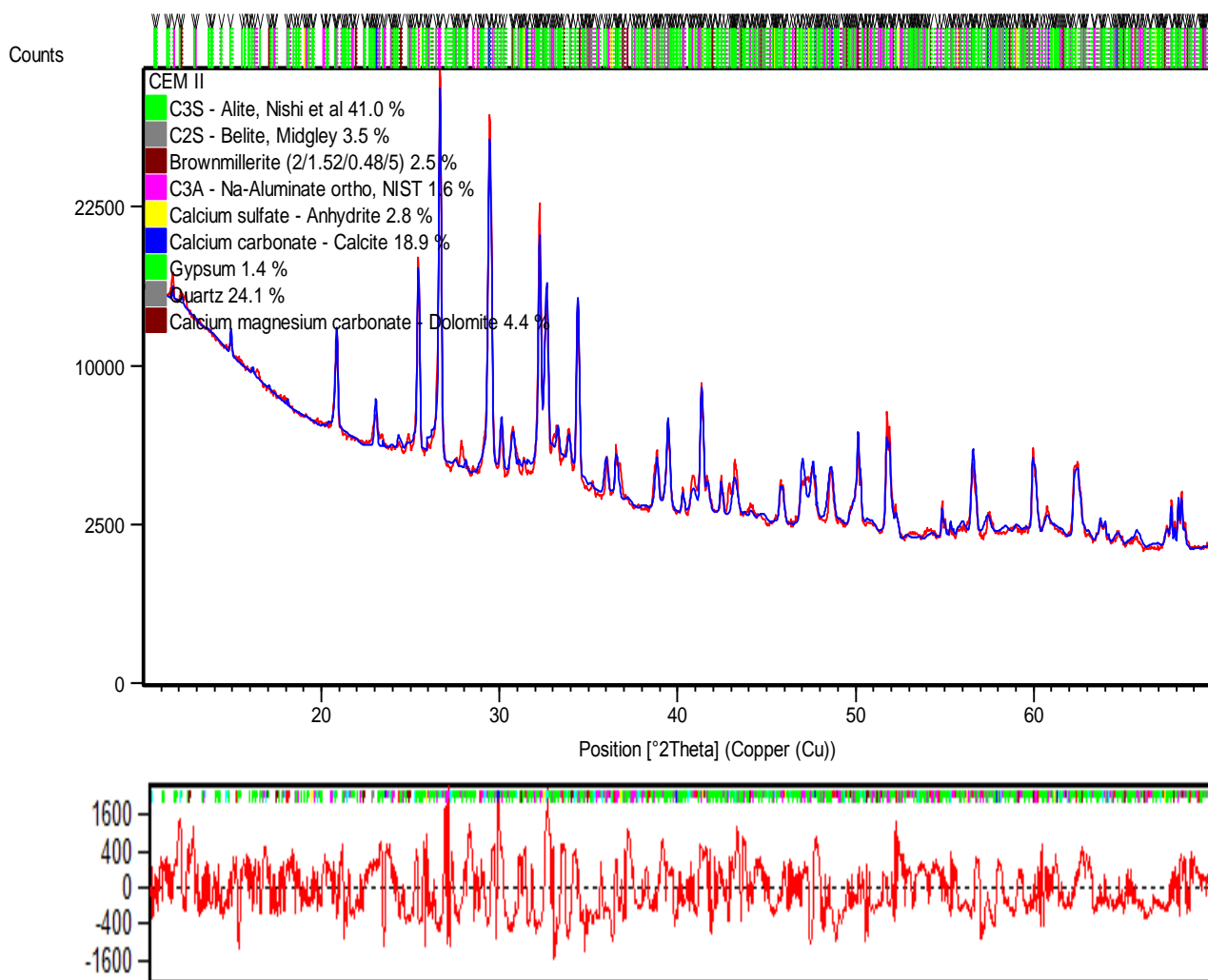


Figura 5.3: Difractograma de la muestra CEM II.

La Figura 5.3 muestra el difractograma con las correspondientes fases mineralógicas encontradas para la muestra CEM II; estas se comparan con los valores establecidos por Harold Taylor. De esta figura se evidencia que las cuatro fases mayoritarias o principales del cemento Alita tiene 9% en peso menor al establecido, la Belita tiene 11.5% menor, la Ferrita (Brownmillerite) le falta 2.5% para el valor ideal, Aluminato le falta 3.5% para su valor mínimo; la fase de yeso también está por debajo de la proporción. Adicionalmente se encontraron fases mineralógicas minoritarias en la muestra de cemento como: Anhidrita, Cuarzo, Calcita, Dolomita las cuales suman una proporción de 50.2% en peso en la muestra.

El GOF (Goodness of fit) es de 15.73, este valor es bastante grande con respecto al valor deseado para el refinamiento.

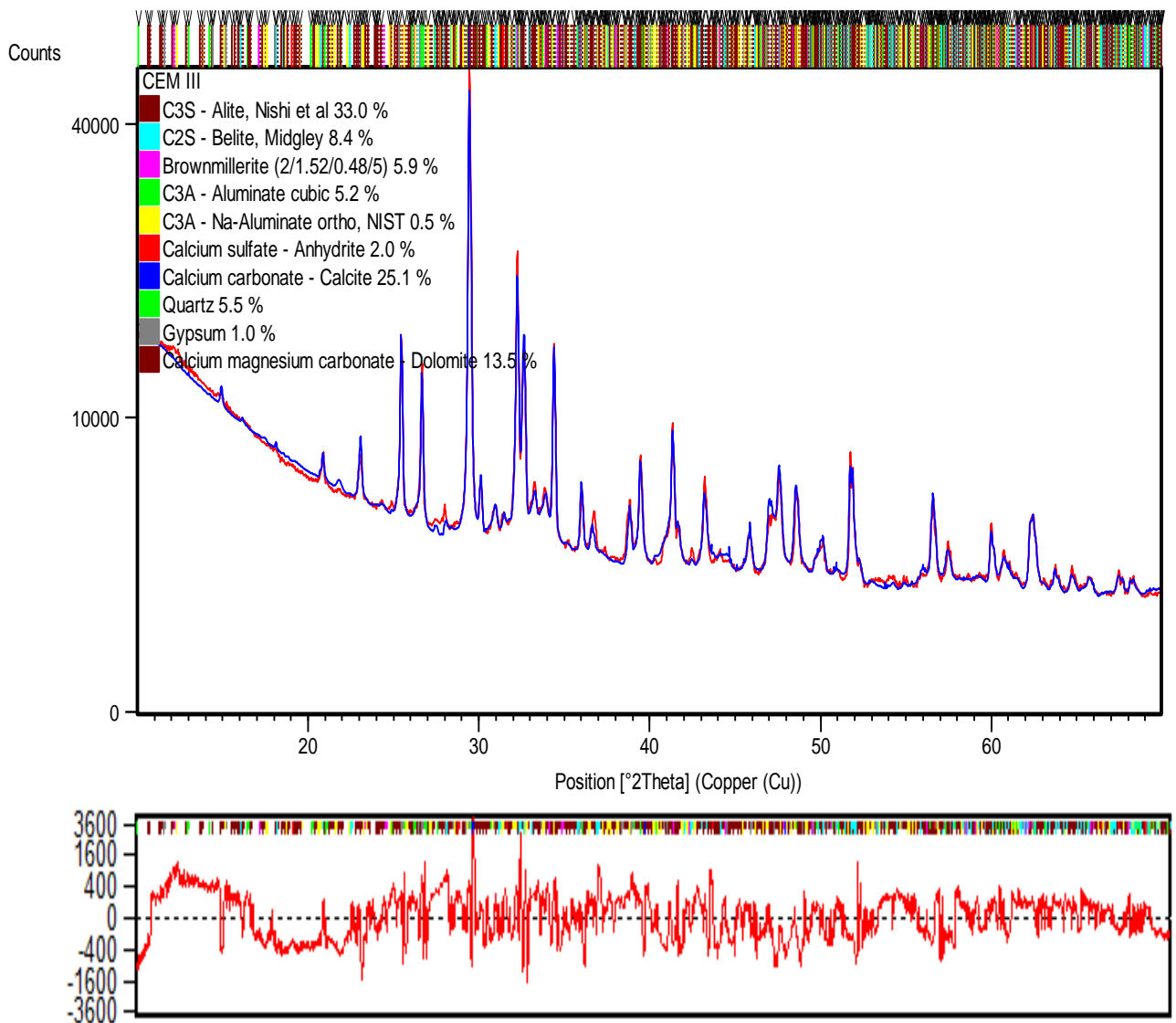


Figura 5.4: Difractograma de la muestra de CEM III.

En la Figura 5.4 se presenta el difractograma correspondiente a la muestra CEM III, cuyo difractograma teórico (color azul) que construido utilizando las fases mineralógicas que mejor se ajustaron al difractograma experimental para crear el teórico; estos resultados se compararon con las proporciones establecidas por Harold Taylor, donde se muestra que las cuatro fases mineralógicas principales; la fase alita tiene 17 % menos la fase Belita le falta 6.6 % para que tengan las proporciones adecuadas; la fase aluminato y ferrita se observa que tienen un porcentaje óptimo en peso, la fase de yeso le falta 2 % en peso. Adicionalmente se encontraron otras fases mineralógicas (Anhidrita, Cuarzo, Calcita, Dolomita) que no son características del cemento, estas suman una proporción en peso de 46 % en la muestra.

Para este difractograma luego de realizar el refinamiento se obtuvo un GOF de 14.73 que es la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado.

De acuerdo con los análisis cuantitativos realizados a las diferentes muestras de cemento, se notó que hay variaciones en las proporciones en peso de las diferentes fases mineralógicas con respecto a otros estudios realizados [7,8 y 9], donde se pudo notar que las diferentes fases mineralógicas varían. De acuerdo con Harold Taylor, estas variaciones alteran las propiedades físico-químicas que aportan cada una de las fases en el proceso de endurecimiento del hormigón o el mortero.

En la Figura 5.5, mediante un diagrama de barras se comparan las cuatro fases mayoritarias del cemento presentes en cada una de las muestras analizadas, con los valores que establecidos por Harold Taylor para cada una de estas fases mineralógicas.

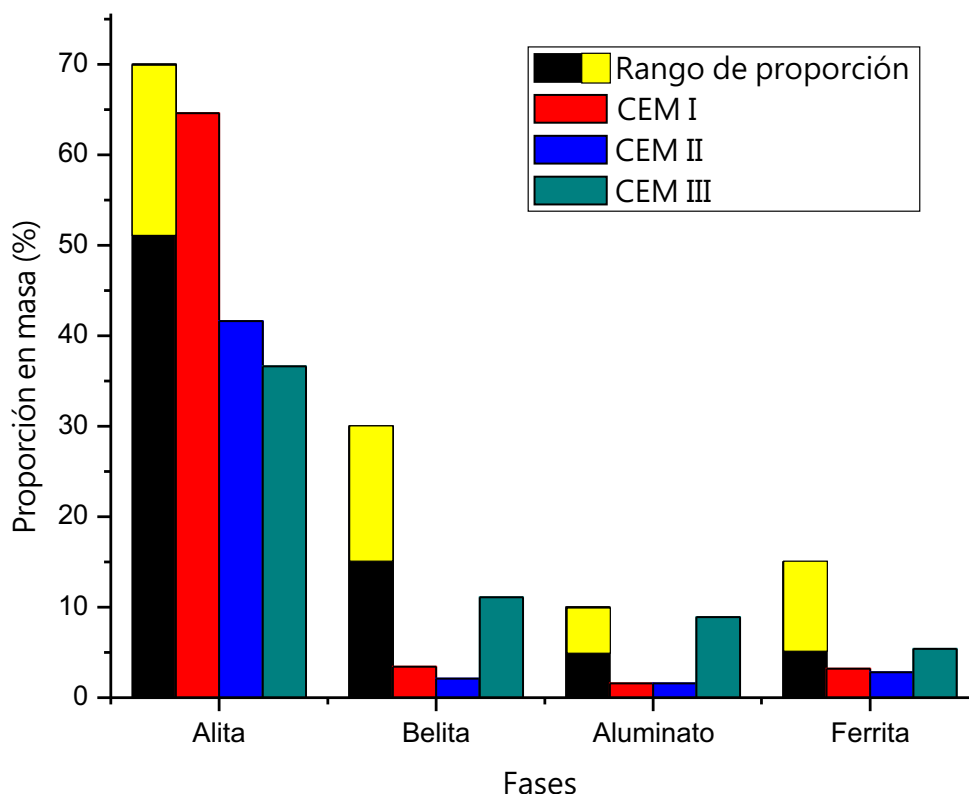


Figura 5.5: Comparación de las fases mineralógicas presentes en las muestras de acuerdo a la proporción obtenida.

De la Figura 5.5 las barras de color negro tienen una porción de color amarillo que son los valores permisibles para las 4 fases mineralógicas principales del cemento se Harold Taylor [1]. La alita se nota que está dentro del porcentaje ideal solo para la muestra CEM I para las demás esta fuera del valor mínimo aceptado; para la fase Belita y la Ferrita en

ninguna de la muestras tiene las proporciones adecuadas; el aluminato se encuentra en la proporción de 5.2% en peso para la muestra CEM II y para las otras dos muestras se encuentra fuera del rango permisible por Harold Taylor, tal como se evidencia en el diagrama de barras.

En las Figuras de la 5.6 a la 5.8 se muestra la contribución de la Alita en cada una de las muestras; donde se evidencia la importancia de esta en el cemento, y por ello se muestra detalladamente el aporte que realiza en cada una de las muestras, y en las diferentes posiciones angulares que se muestran los picos en los cuales este presente está fase mineralógica.

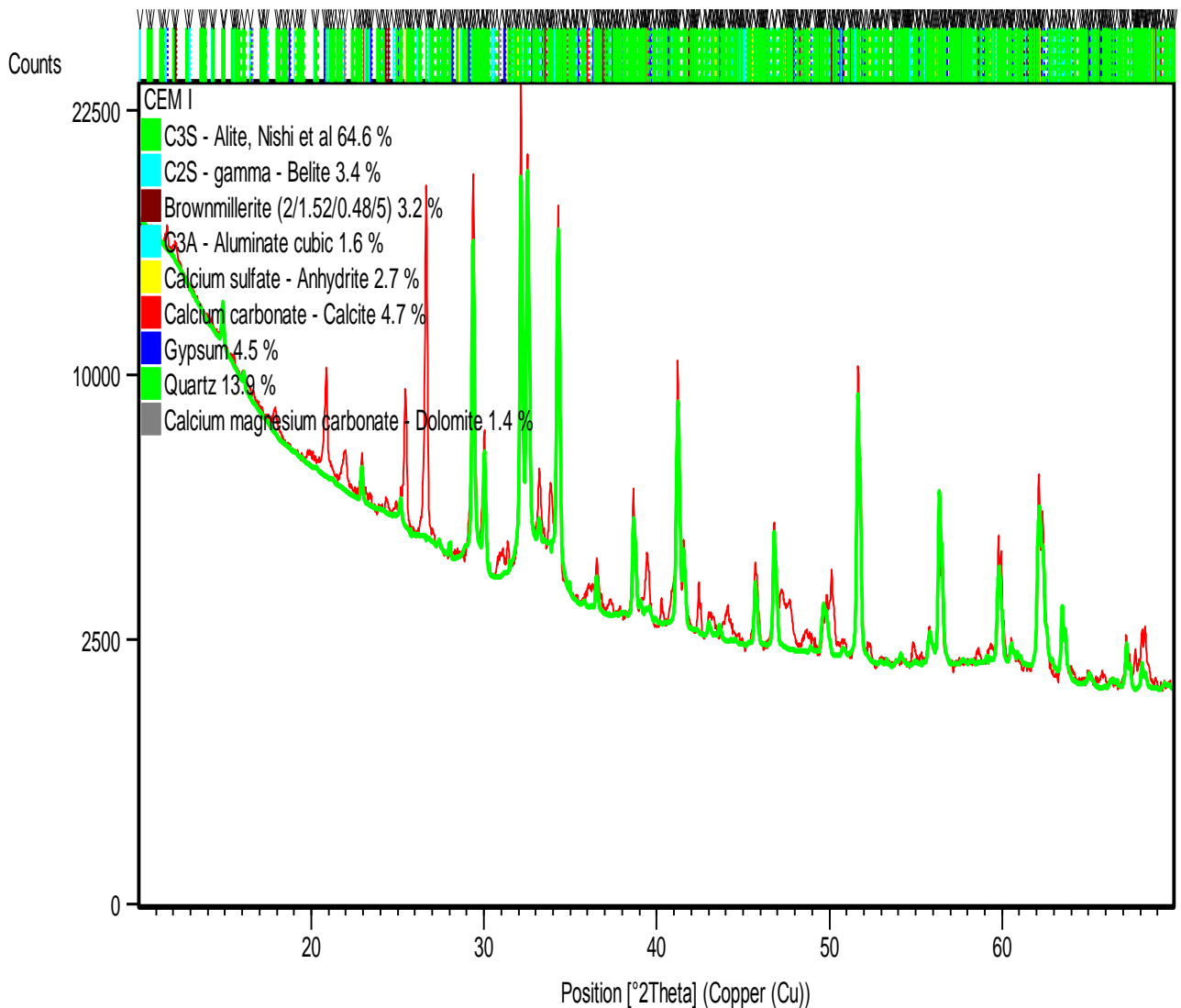


Figura 5.6: Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Alita.

En la Figura 5.6 se muestra la contribución de la Alita en los diferentes picos, está se muestra de color verde en el difractograma, se puede notar que está presente en los picos de mayor intensidad relativa, las posiciones angulares en las cuales fue encontrada (2θ) en 29,6; 32,14; 32,50; 34,29; etc [22]. Tiene un sistema cristalino monoclinico, se encuentra en la data-base como Alita (Alite). Tiene una proporción en la muestra de 64.6 % en peso, la cual está en el porcentaje establecido por Harold Taylor [7 y 8].

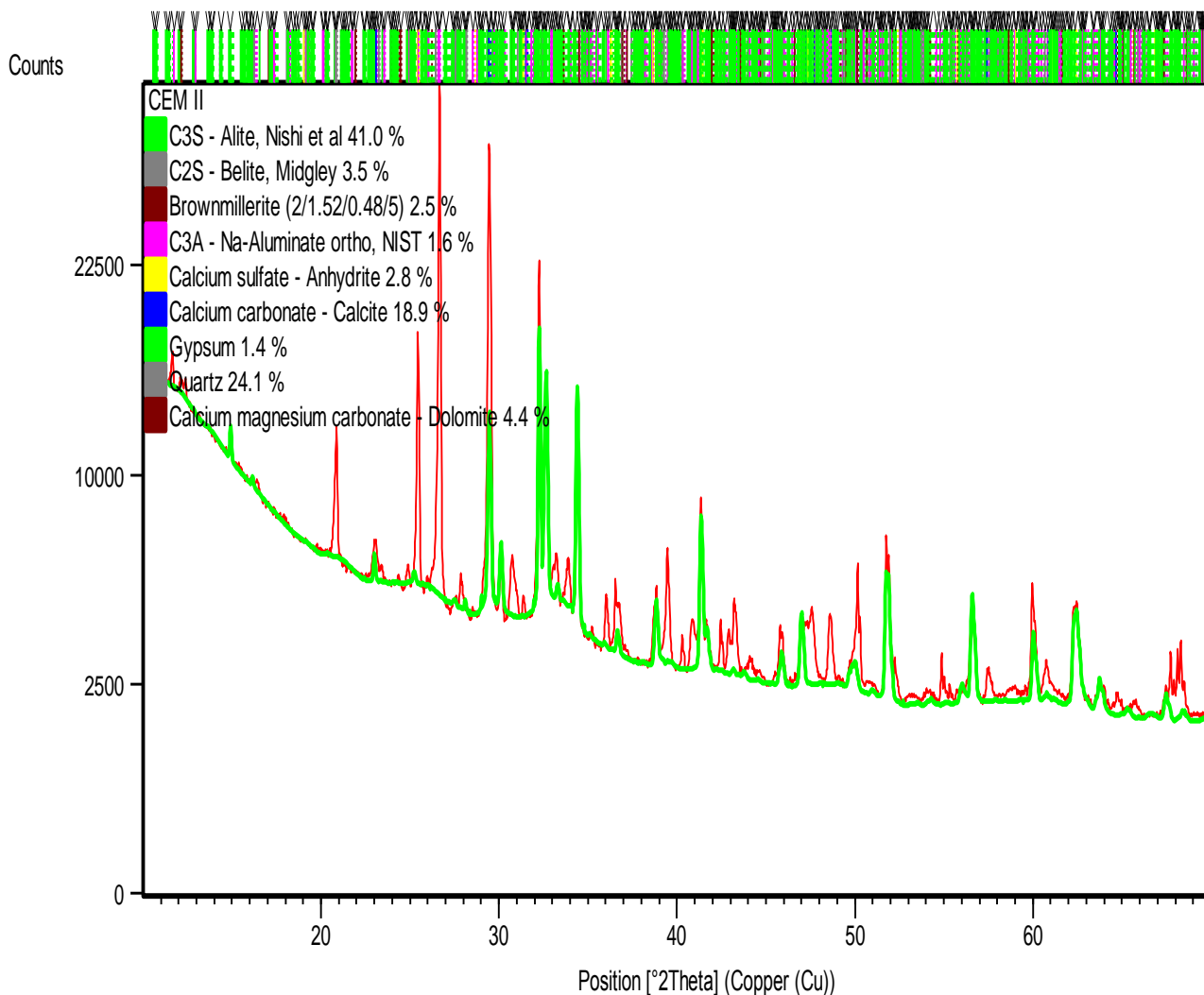


Figura 5.7: Difractograma de la muestra CEM II resaltando la fase Alita.

En la Figura 5.7 se muestra los diferentes picos en los cuales la Alita contribuye en la muestra CEM II, de acuerdo con el difractograma se puede observar que donde hay presencia de la Alita, no es justamente en los picos de mayor intensidad relativa, y debido a esto se muestra que la proporción en masa de esta fase mineralógica disminuyó notablemente con respecto a la muestra CEM I, y a su vez es menor al valor establecido por Harold Taylor; Se muestra que está presente en las mismas posiciones angulares que el de la figura 5.6.

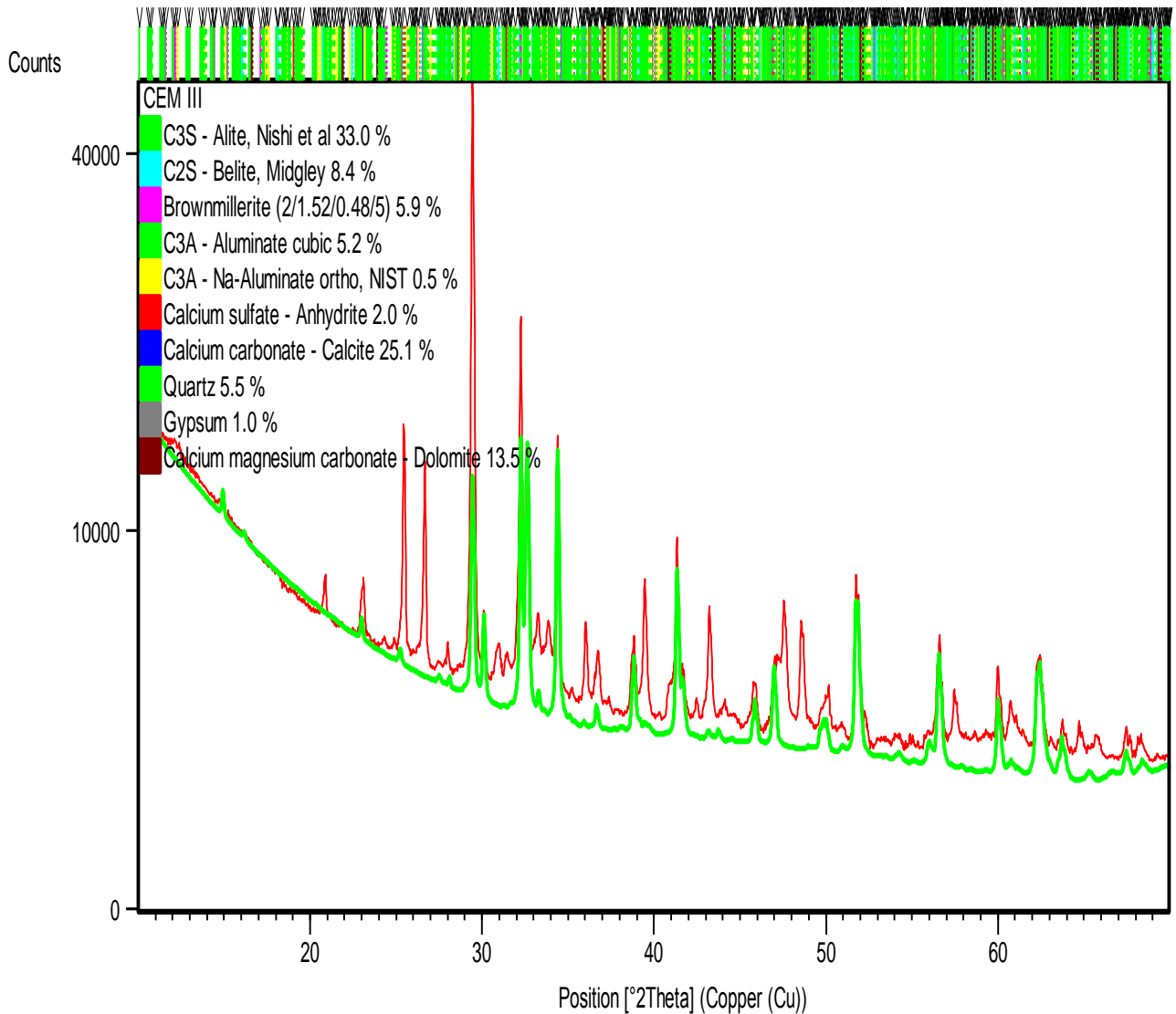


Figura 5.8: Difractograma de la muestra CEM III resaltando la fase Alita.

En la Figura 5.8 correspondiente a la muestra CEM III, donde la Alita utilizada es igual a las anteriores, pero se notó que la presencia de esta fase no está justamente en los picos de mayor intensidad relativa, y debido a esto presenta una proporción de 33.0 % en peso, la cual tiene un valor menor al porcentaje que define Harold Taylor.

Estos resultados obtenidos en cada uno de los difractogramas, se dan debido a que los resultados encontrados por la técnica de FRX se evidencia que los elementos como, el calcio y la sílice no estaban dentro de la proporción que establecida por Walter Duda, y como consecuencia de ello estos dos óxidos son los encargados de formar la Alita luego de la calcinación según se muestra en el diagrama de fases que se muestra en el anexo A.

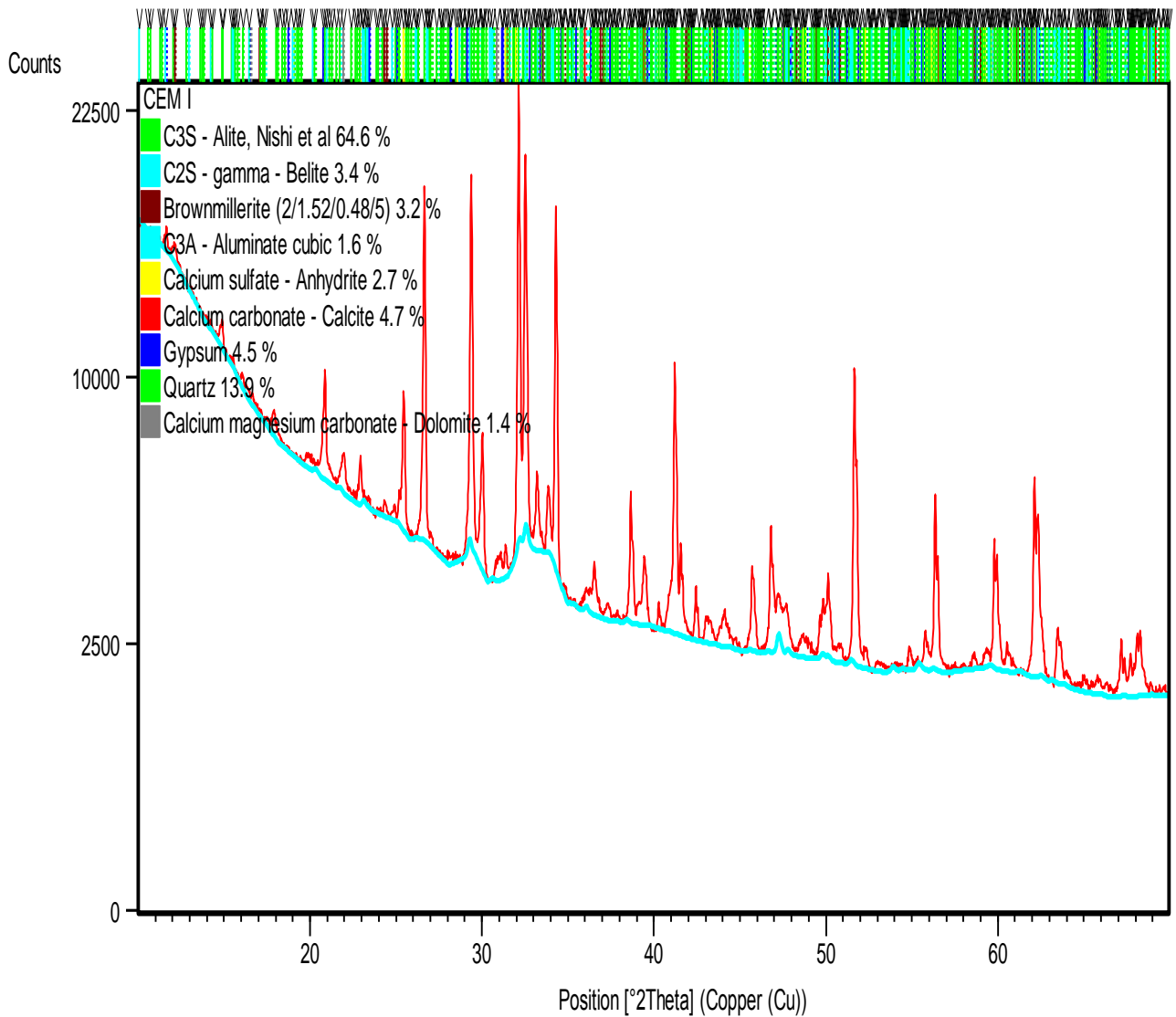


Figura 5.9: Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Belita.

La Figura 5.9 se muestra el aporte que realiza la fase Belita en la muestra de cemento CEM I; se encontró un porcentaje de 3.4 % en peso de esta fase, esta proporción está por debajo del valor establecido por Harold Taylor, y también es menor a otros estudios que se han realizado a este tipo de cemento [7,8 ,9] .

La Belita utilizada, tiene un sistema cristalino ortorrómbico y fue publicada en 1971 por “Czaya, R”, los picos característicos se encuentran en las posiciones angulares “29.5 y 32.5” [23].

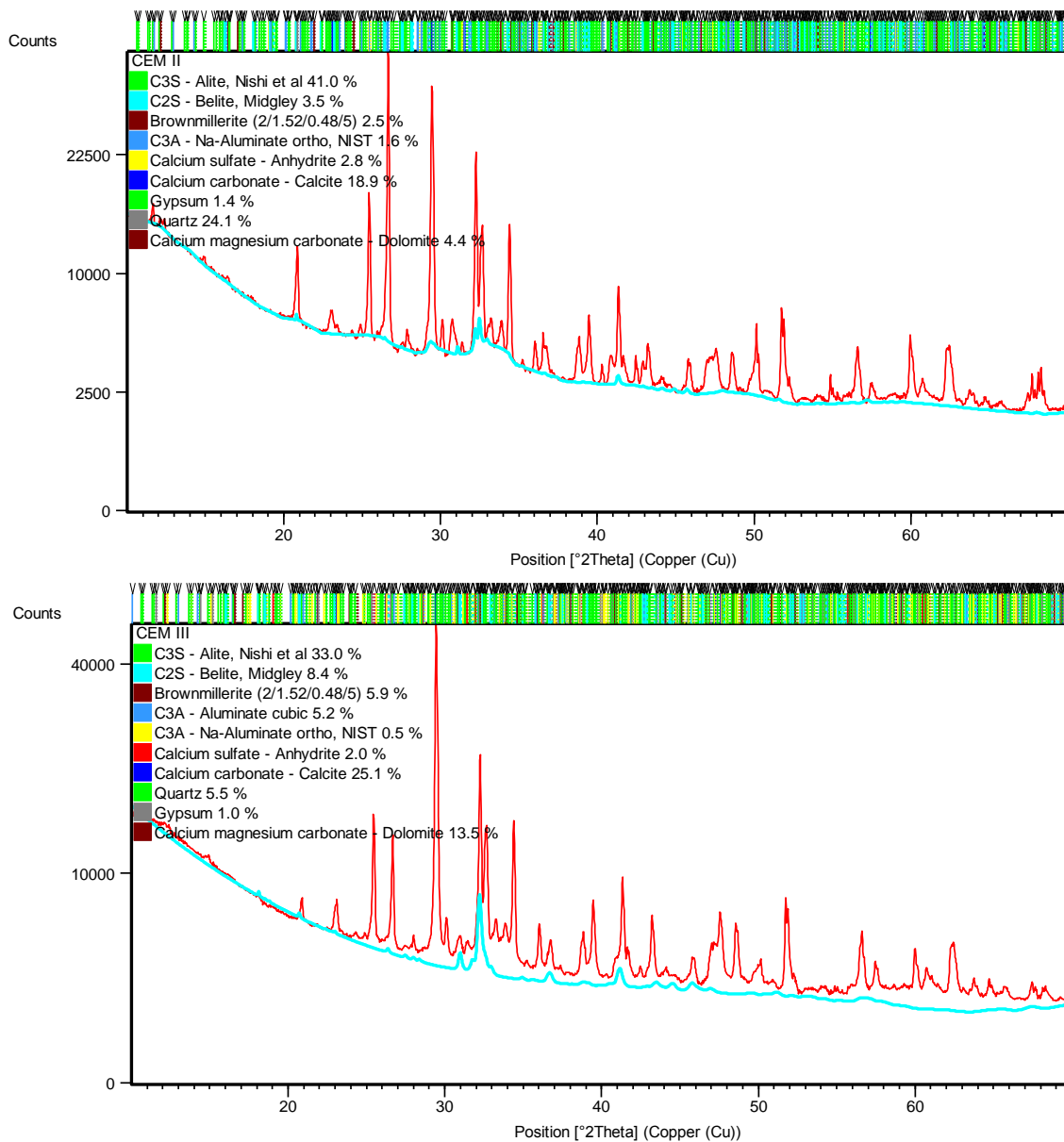


Figura 5.10: Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Belita.

La figura 5.10 muestra el aporte que realiza la fase Belita en las muestras CEM II y CEM III. Para la muestra CEM II se encontró un porcentaje de 3.5% en peso; para la muestra CEM III se obtuvo una proporción de 8.4% en peso, estos valores son menores al estimado por Harold Taylor que mínimo debe tener esta fase mineralógica un 15% en peso, para una muestra típica de cemento tipo I. La Belita utilizada tiene un sistema cristalino monoclinico, y las posiciones angulares de los picos son las mismas que las de la muestra CEM I.

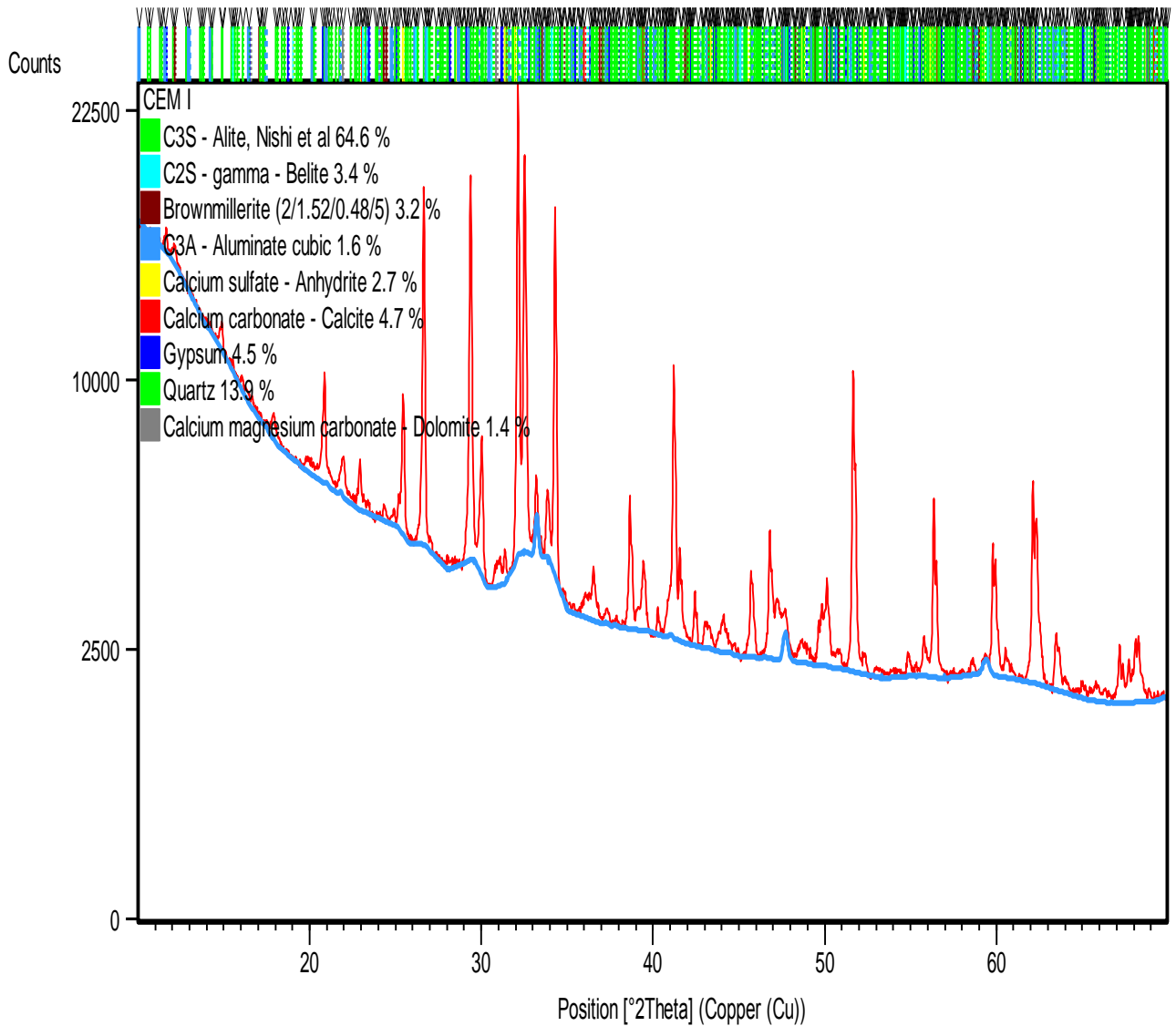


Figura 5.11: Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Aluminato.

La fase Aluminato tiene un sistema cristalino cúbico, la publicaron el año 1975, cuyos autores son “Mondal, P; Jeffery, J W” [24]; de acuerdo con la Figura 5.11, se notan las posiciones angulares “33,19; 47,73; etc” en las cuales aporta esta fase; tiene un porcentaje de 1.6% el cual es menor a la proporción establecida por Harold Taylor y otros estudios realizados a diferentes muestras de cemento [7,8].

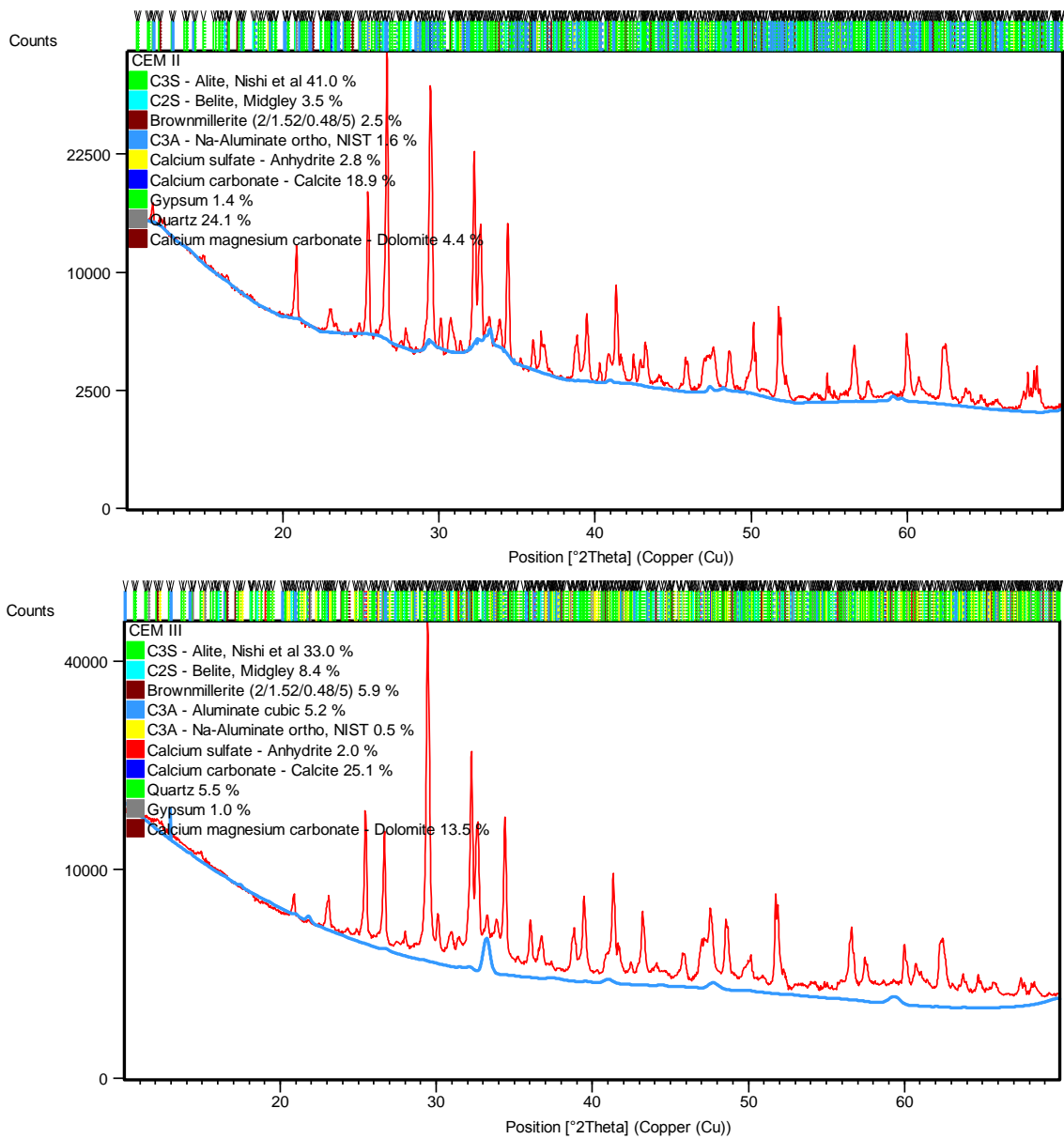


Figura 5.12: Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Aluminato.

La figura 5.12 muestra el aporte de la fase mineralógica Aluminato en las muestras CEM II y CEM III respectivamente. La muestra CEM II se obtiene un porcentaje de 1.6 % en peso, este valor es menor al estimado por Harold Taylor; para la muestra CEM III se observa que tiene una proporción de 5.2 % en peso, el cual esta en la proporción indicada por este autor. Las posiciones angulares de los picos son las mismas que en la muestra CEM I.

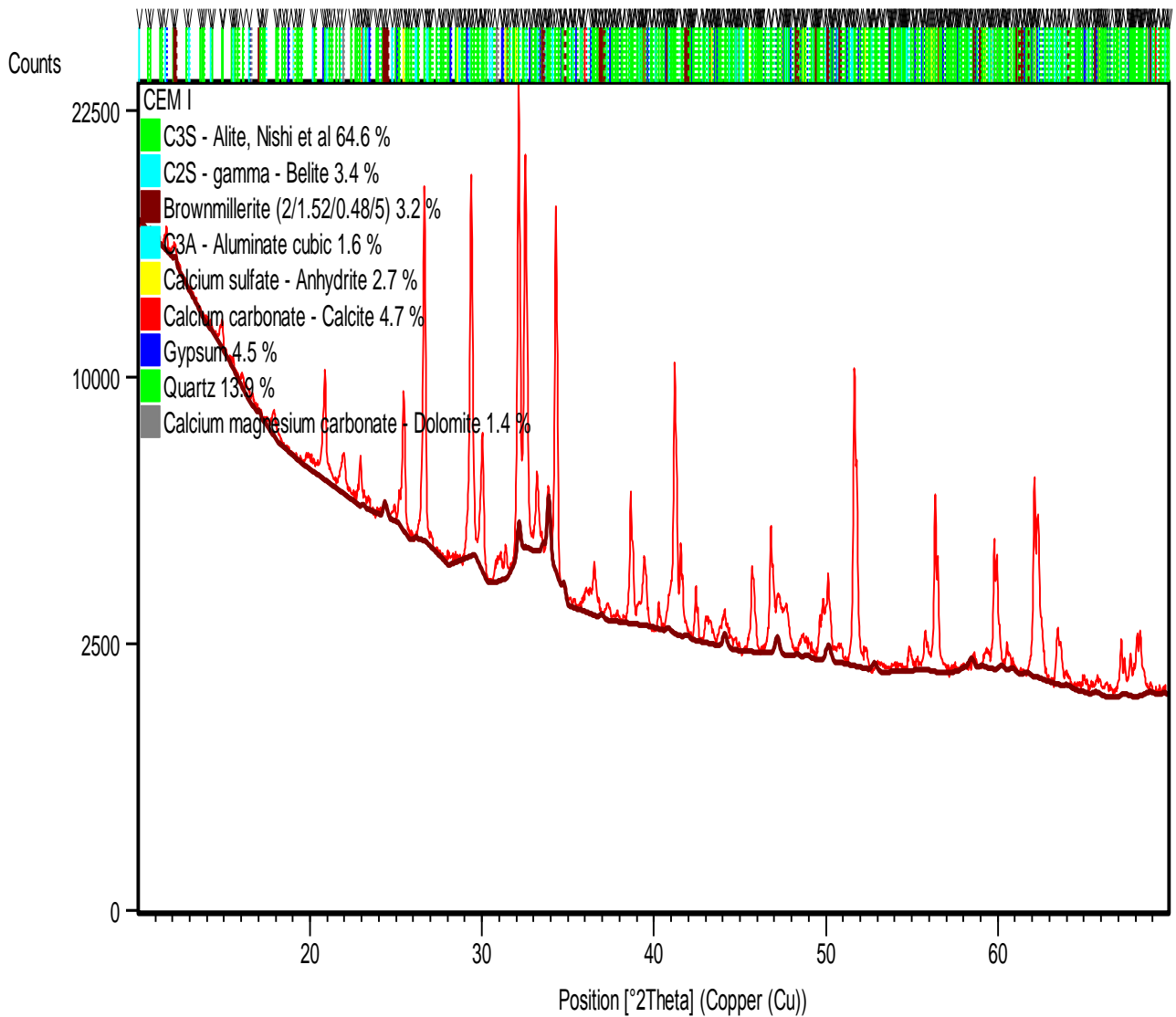


Figura 5.13: Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Ferrita.

La Figura 5.13 muestra la fase Ferrita en el DRX de la muestra CEM I, tiene un sistema cristalino ortorrómbico, fue publicada en el 2004 por “Redhammer G.J.” [25]; la contribución de esta fase mineralógica se muestra en las posiciones angulares “32,17 y 33,5”, tal como se muestra en el espectro; esta tiene una proporción de 3.2% en peso, este valor es menor en 1.8%, al valor establecido por Harold Taylor y otros estudios en los cuales se identificó esta fase en muestras de cemento [7,8,9].

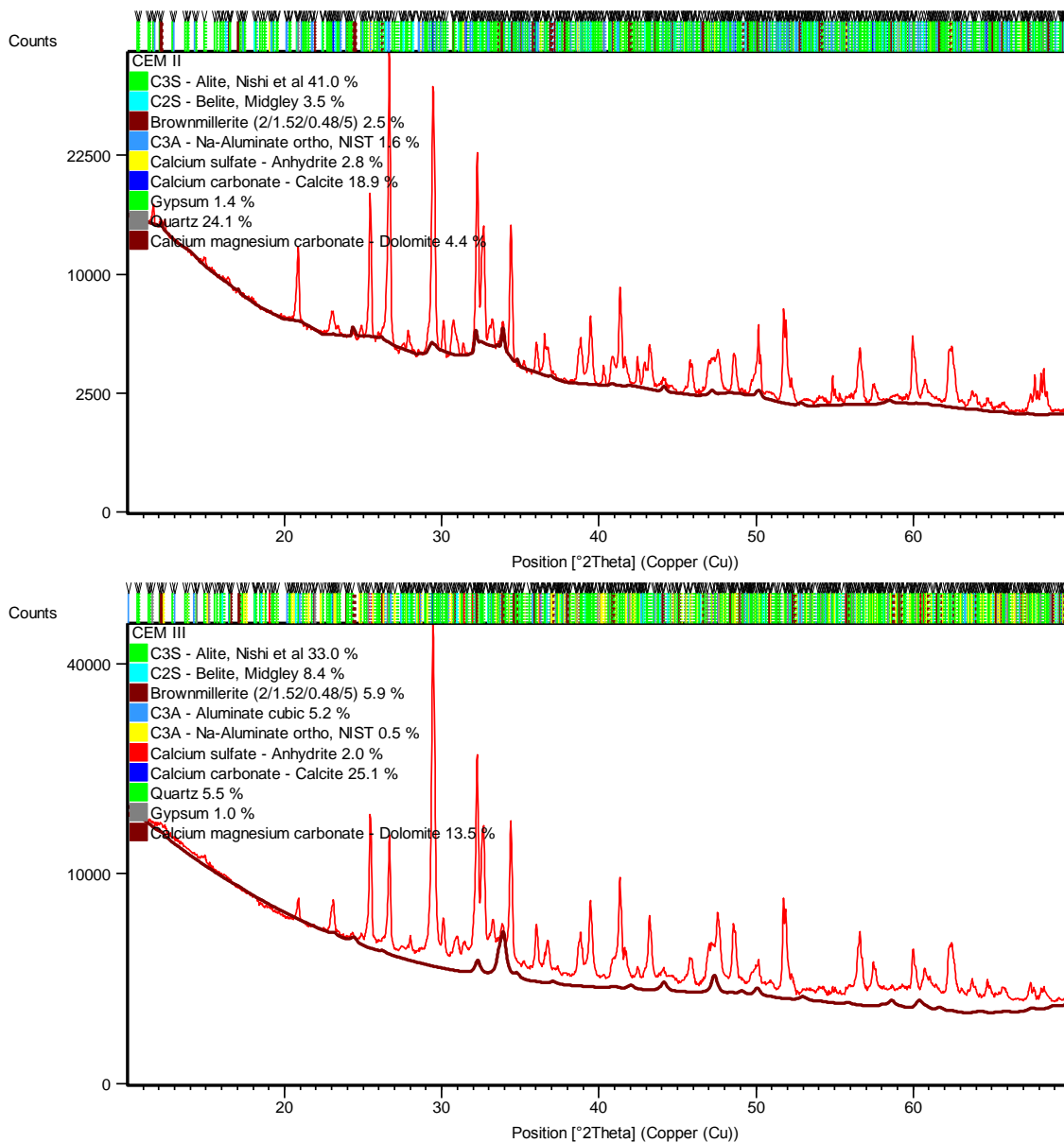


Figura 5.14: Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Ferrita.

La figura 5.14 muestra la contribución de la fase Ferrita en las muestras de CEM II y CEM III; se observa que en la muestra CEM II la ferrita tiene un porcentaje de 2.5% en peso, que es inferior al valor establecido por Harold Taylor. Para la muestra CEM III se nota que la ferrita tiene una proporción de 5.9% en peso, este valor está dentro del rango estimado por Taylor y es más próximo a los resultados de otros estudios [8,9]. Las posiciones angulares son similares a las de la muestra CEM I, en donde contribuye la ferrita ya que es típica de una muestra de cemento tipo I.

En las figuras de 5.15 a la 5.24 se muestra la contribución de las fases mineralógicas minoritarias encontradas en las muestras de cemento, estas proporciones se compararon con otros estudios realizados de muestras del mismo tipo de cemento.

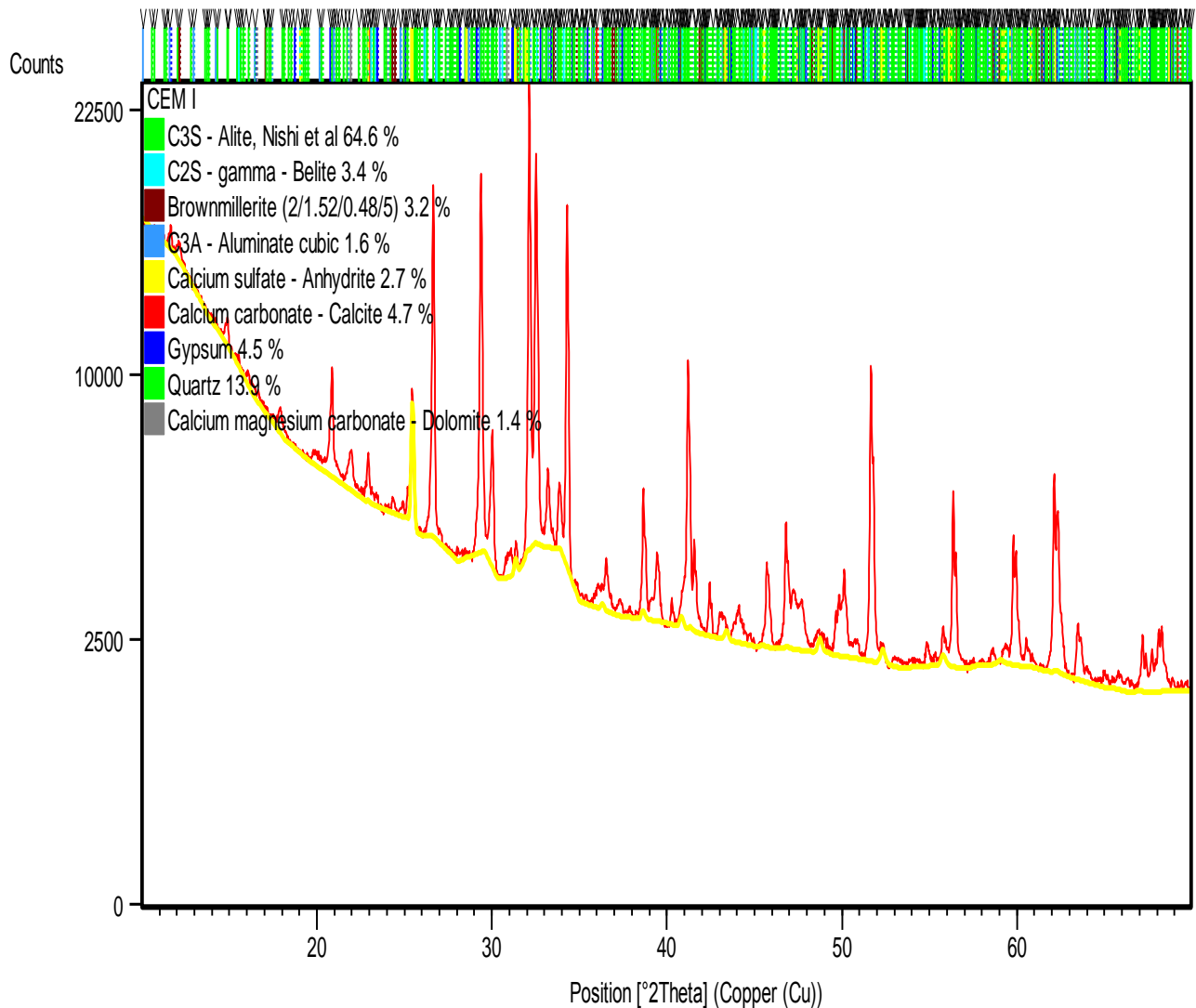


Figura 5.15: Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Anhidrita.

La Figura 5.15 muestra sulfato de calcio o también llamado como Anhidrita presente en la muestra CEM I, la cual tiene un sistema cristalino ortorrómbico (63) publicada en 1963 por “Höhne E.” [26]; esta tiene un pico característico que está en la posición angular “25.41”. Esta fase se obtiene al mezclar el Clinker con el yeso, tiene una proporción de 2.7% en peso, este valor es muy cercano a los porcentajes obtenidos en otros estudios realizados a muestras de cemento [8,9]. Esta fase mineralógica también se encarga de regular el fraguado [1].

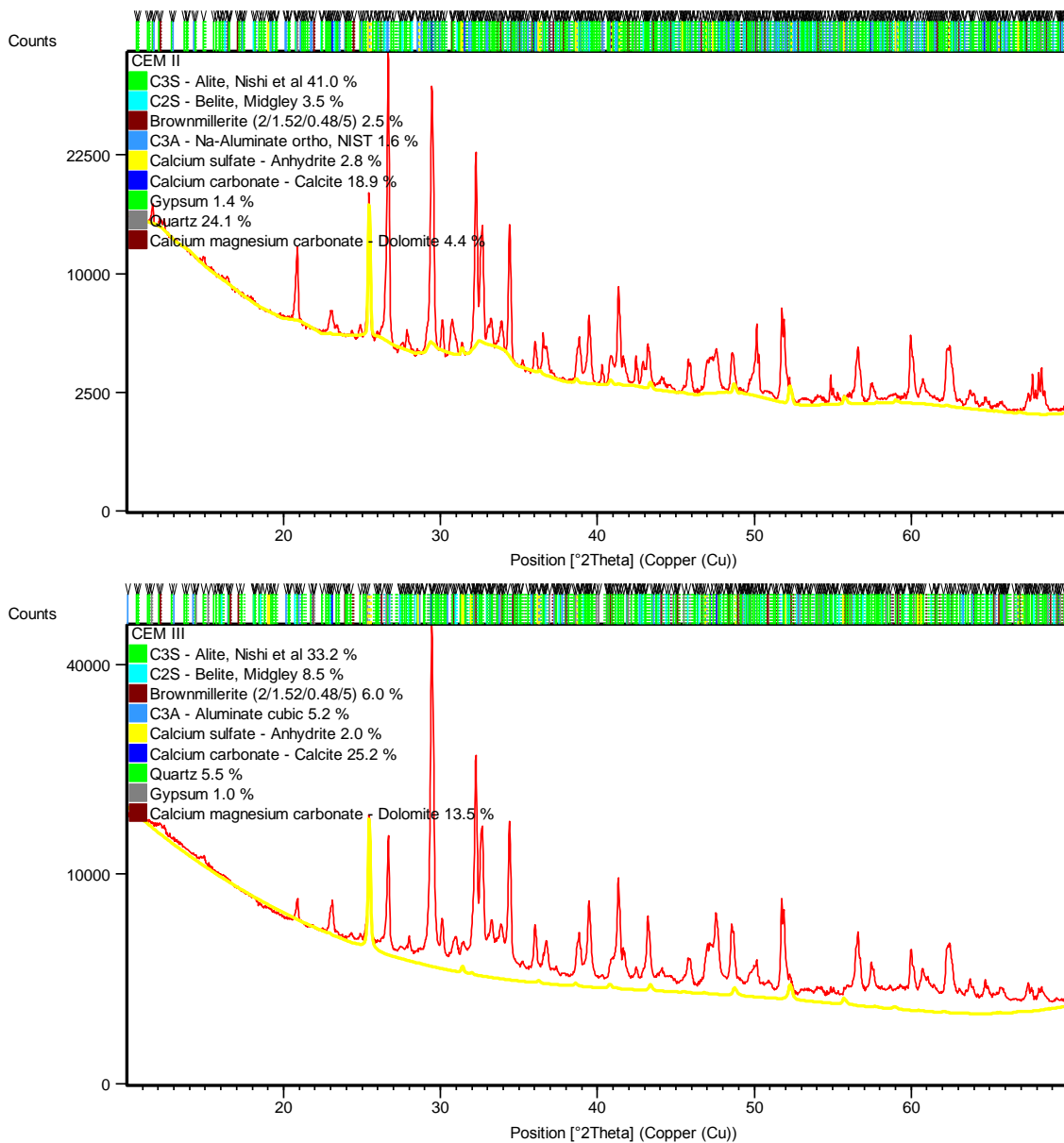


Figura 5.16: Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Anhidrita.

La Figura 5.16 se observa el aporte que realiza la fase Anhidrita en las muestras CEM II y CEM III respectivamente; en la muestra CEM II esta fase contribuye en 2.8 % en peso, la Anhidrita en CEM III tiene una proporción de 2 % en peso; estos porcentajes de esta fase en las muestras son muy próximos a los encontrados en otros estudios [8,9]. La Anhidrita tiene un pico característico tal como se puede evidenciar en los difractogramas, que está en la misma posición angular de la muestra CEM I, debido a que se utilizó la misma fase para las tres muestras analizadas.

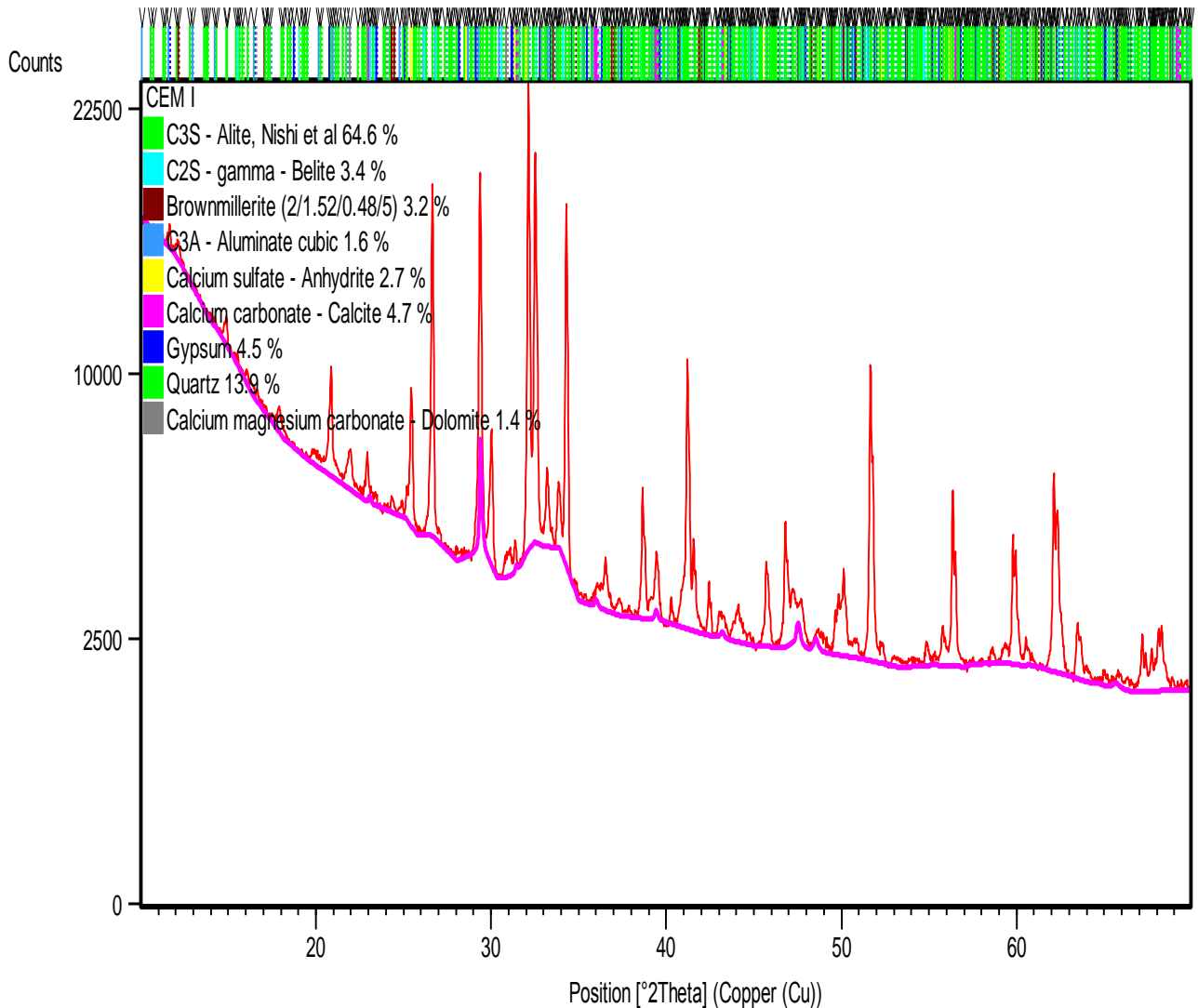


Figura 5.17: Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Calcita.

La Figura 5.17 muestra la contribución del carbonato de calcio o Calcita en el DRX de la muestra CEM I, esta tiene un sistema cristalino trigonal; tiene una proporción de 4.7 %, como ella no es característica del cemento la norma no determina la proporción en la cual debe ser encontrada.

La fase mineralógica Calcita al ser calcinada se produce la cal viva, la cual es más reactiva; que se combina con otros elementos para formar parte de los dos fases principales del cemento (Alita y Belita); esta se puede encontrar debido a que en el horno rotatorio de la planta cementera se producen unos anillos de silicatos los cuales no dejan que se combine de forma adecuada la mezcla de las materias primas [1 y 15].

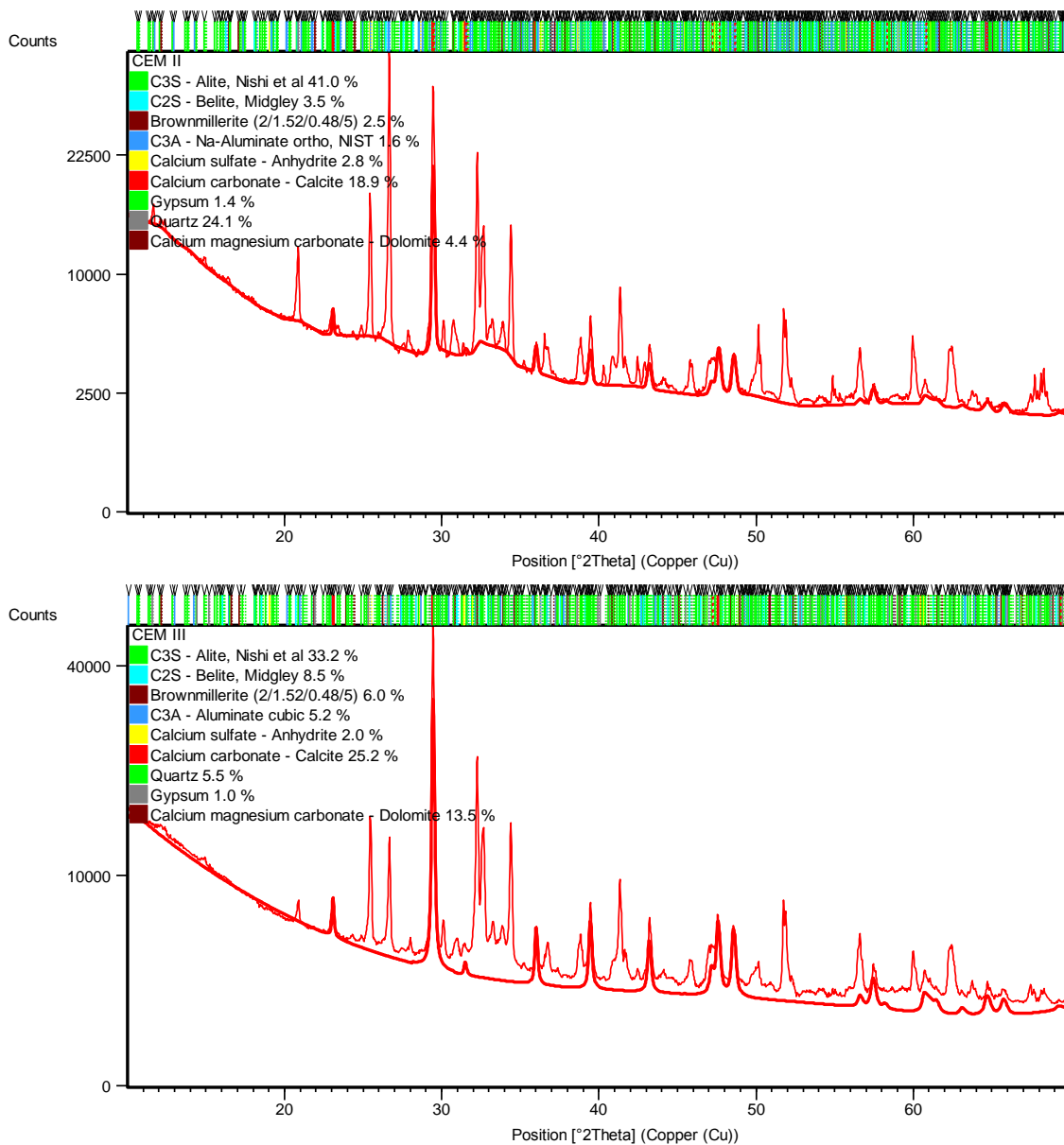


Figura 5.18: Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Calcita.

La Figura 5.18 se resalta la contribución de la fase Calcita para la muestras CEM II y CEM III, la fase utilizada tiene las mismas características que la usada en la muestra CEM I. Para la muestra CEM II se observó que esta fase contribuye en 18.9% en peso, y para la muestra CEM III la calcita aporta 25.2% en peso; esta fase se encontró en uno de los picos de mayor intensidad tal como se evidencia en los difractogramas, como consecuencia de ello se tienen esas proporciones tan grandes, ya que al compararlas con otros estudios la presencia de esta fase no supera el 3% en peso, o en algunos casos no es detectada en las muestras de cemento [8,9].

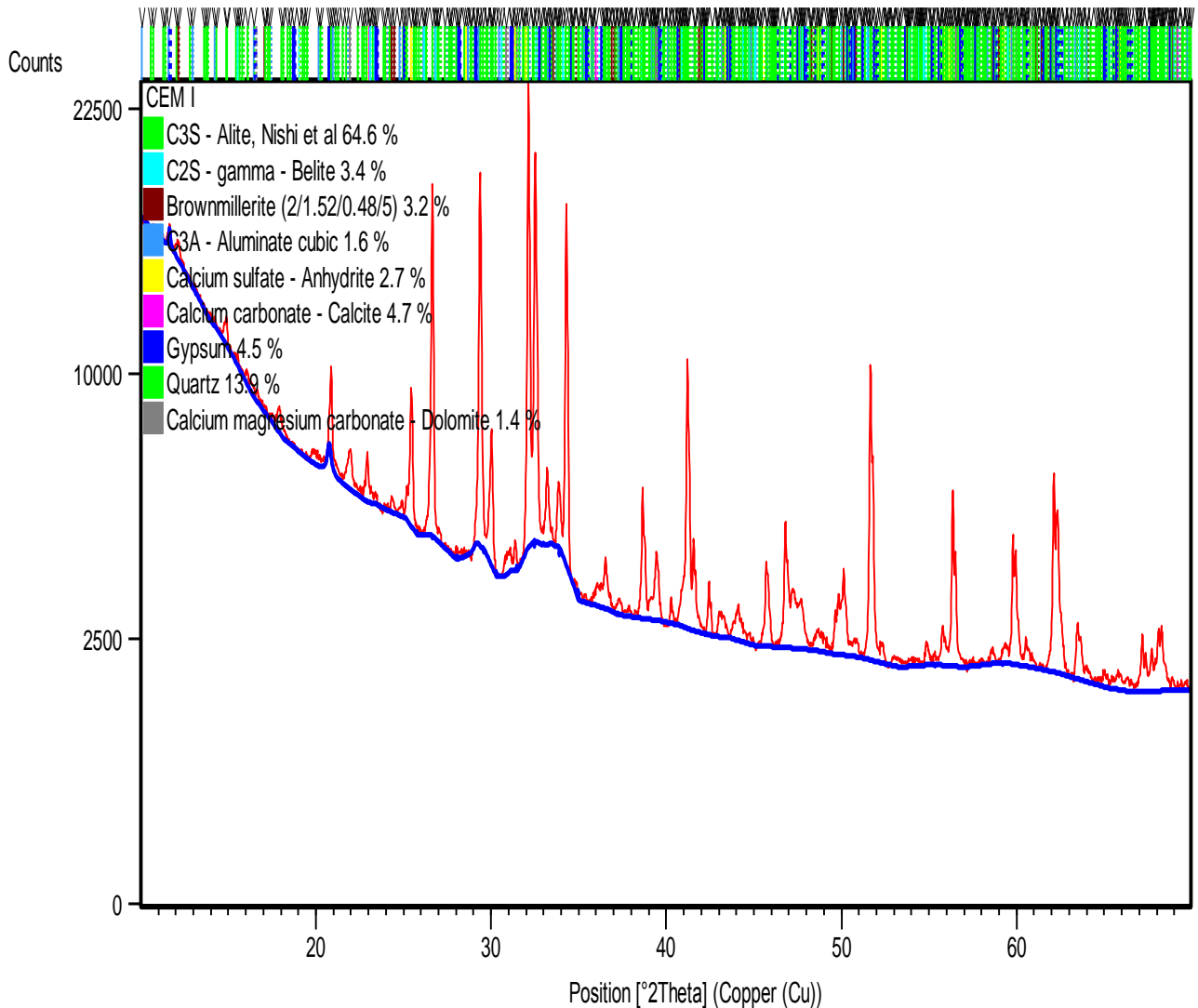


Figura 5.19: Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase de Yeso.

La Figura 5.19 muestra en cuales picos de difracción contribuye el yeso en la muestra CEM I, tiene un sistema cristalino monoclinico, fue publicado en el 2008 por Comodi P, Nazzareni S, Zanazzi P F, Speziale S [28]. Esta fase mineralógica tiene una porcentaje de 4.5% en peso, esta se encuentra dentro de la proporción establecida por Harold Taylor, lo que indica que el proceso de fraguado se llevará de una manera adecuada al mezclar el polvo de cemento con el agua [1].

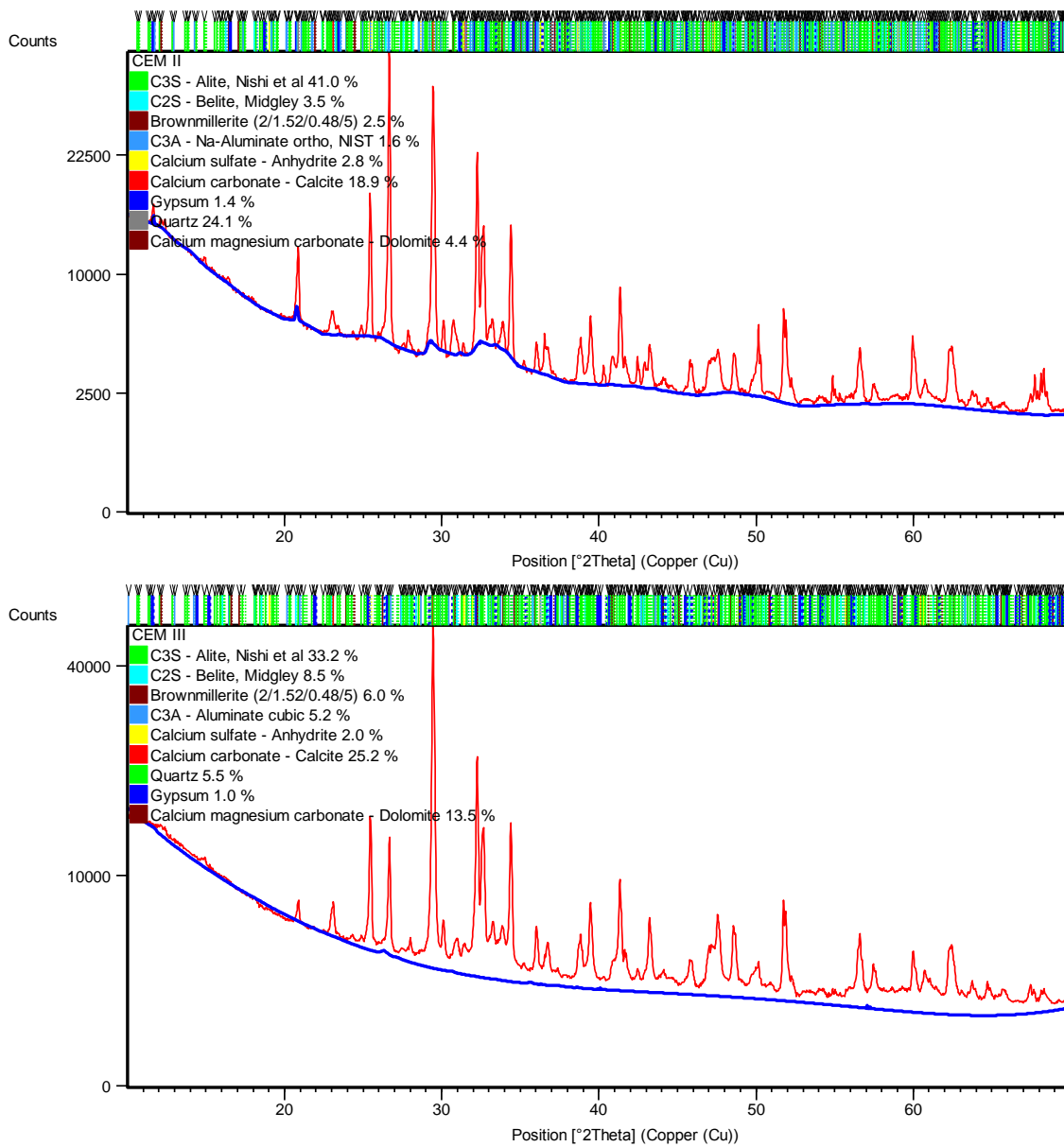


Figura 5.20: Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Yeso.

La Figura 5.20 muestra la contribución del yeso, en las muestras CEM II y CEM III respectivamente; la fase mineralógica de yeso utilizada tiene las mismas características que la usada en la muestra CEM I. El porcentaje de yeso en CEM II fue de 1.4 %, y en la muestra CEM III es de 1 % en peso; estas proporciones son menores, ya que el valor mínimo que establece Harold Taylor es del 3 %.

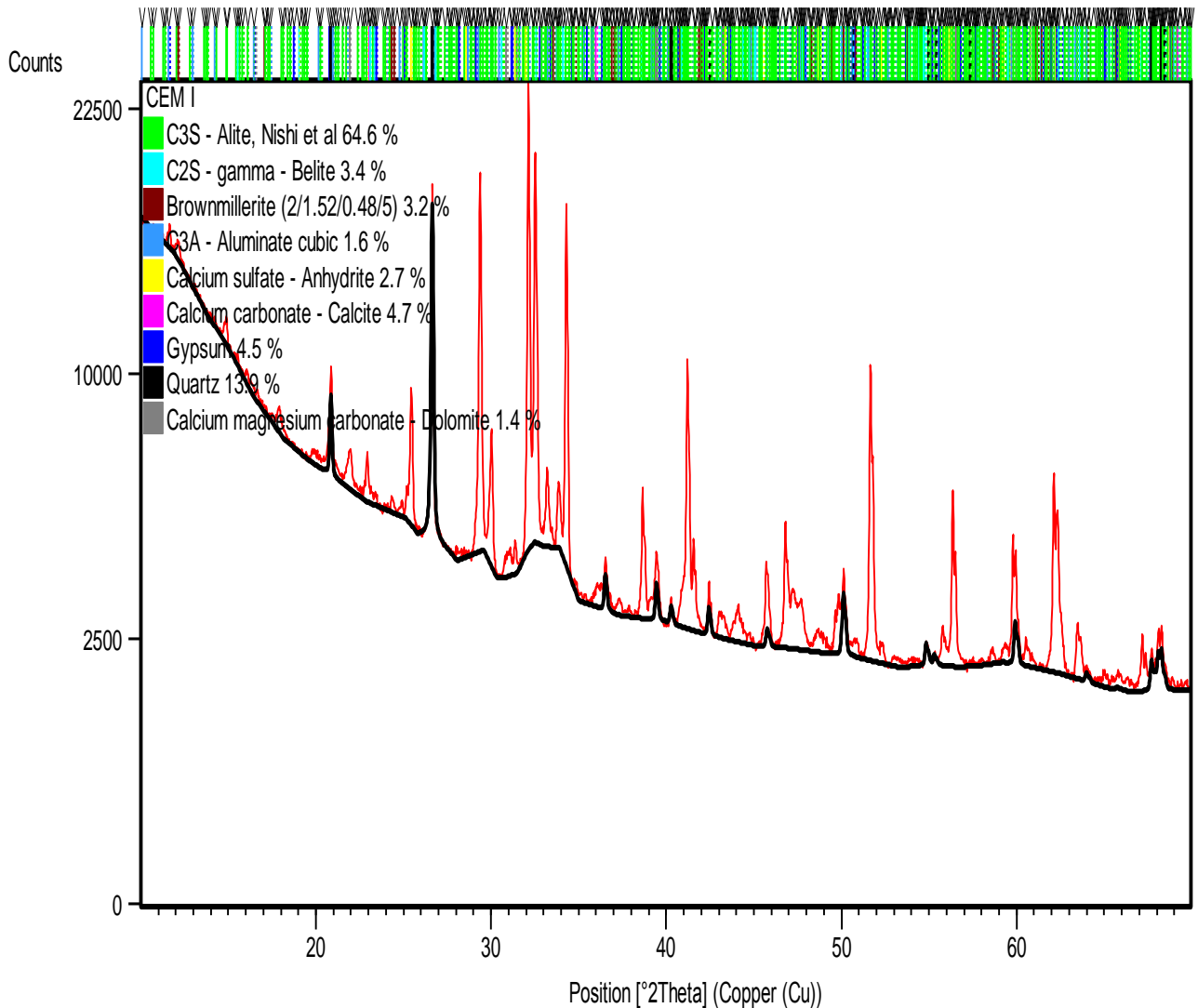


Figura 5.21: Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase de Cuarzo.

La Figura 5.21 muestra la contribución del cuarzo, tiene un sistema cristalino trigonal y fue publicado por “Gualtieri, A F” en el año 2000 [29]; también se puede notar en el difractograma, que esta fase mineralógica contribuye en diferentes posiciones angulares, pero se encuentra en un pico bien definido el cual se observa en la posición angular 26,62 donde este pico es característico del cuarzo; este se encontró en un porcentaje de 13,9% en peso, de acuerdo con otros estudios esta fase mineralógica no supera el 5% en peso de la muestra [7,8].

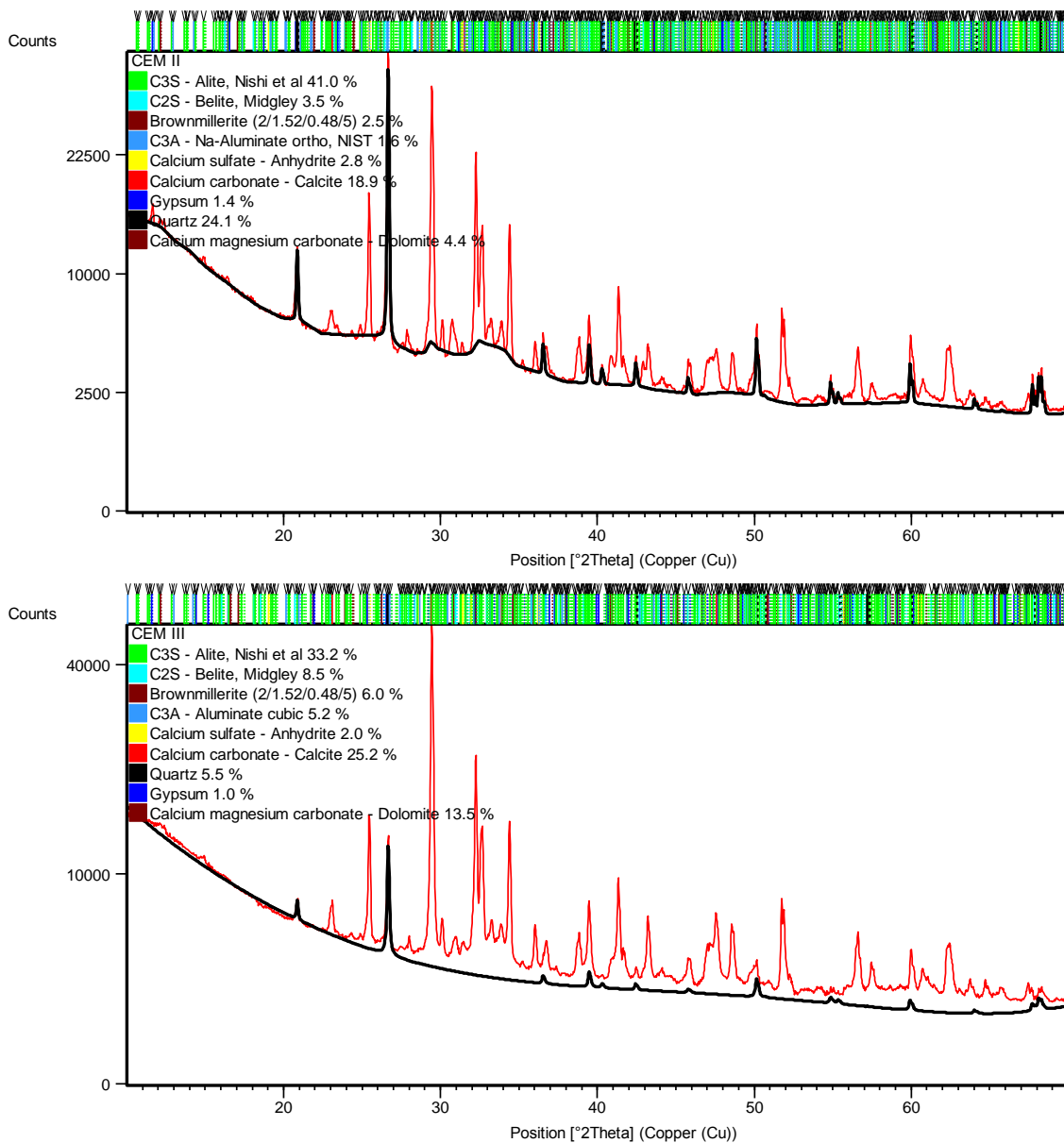


Figura 5.22: Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase de Cuarzo.

La fase mineralógica de Cuarzo se muestra resaltada en la Figura 5.22, para las muestras CEM II y CEM III; la fase utilizada tiene las mismas características que la usada en CEM I. En los difractogramas se observa que el Cuarzo tiene un pico bien definido en la posición angular 26.62, de acuerdo con esta intensidad, se observa que la muestra CEM II tiene una proporción de 24.1 % y para la muestra CEM III tiene un porcentaje de 5.5 % en peso, para esta fase; de acuerdo a otros estudios se nota que hay diferencias en los porcentajes encontrados [8,9].

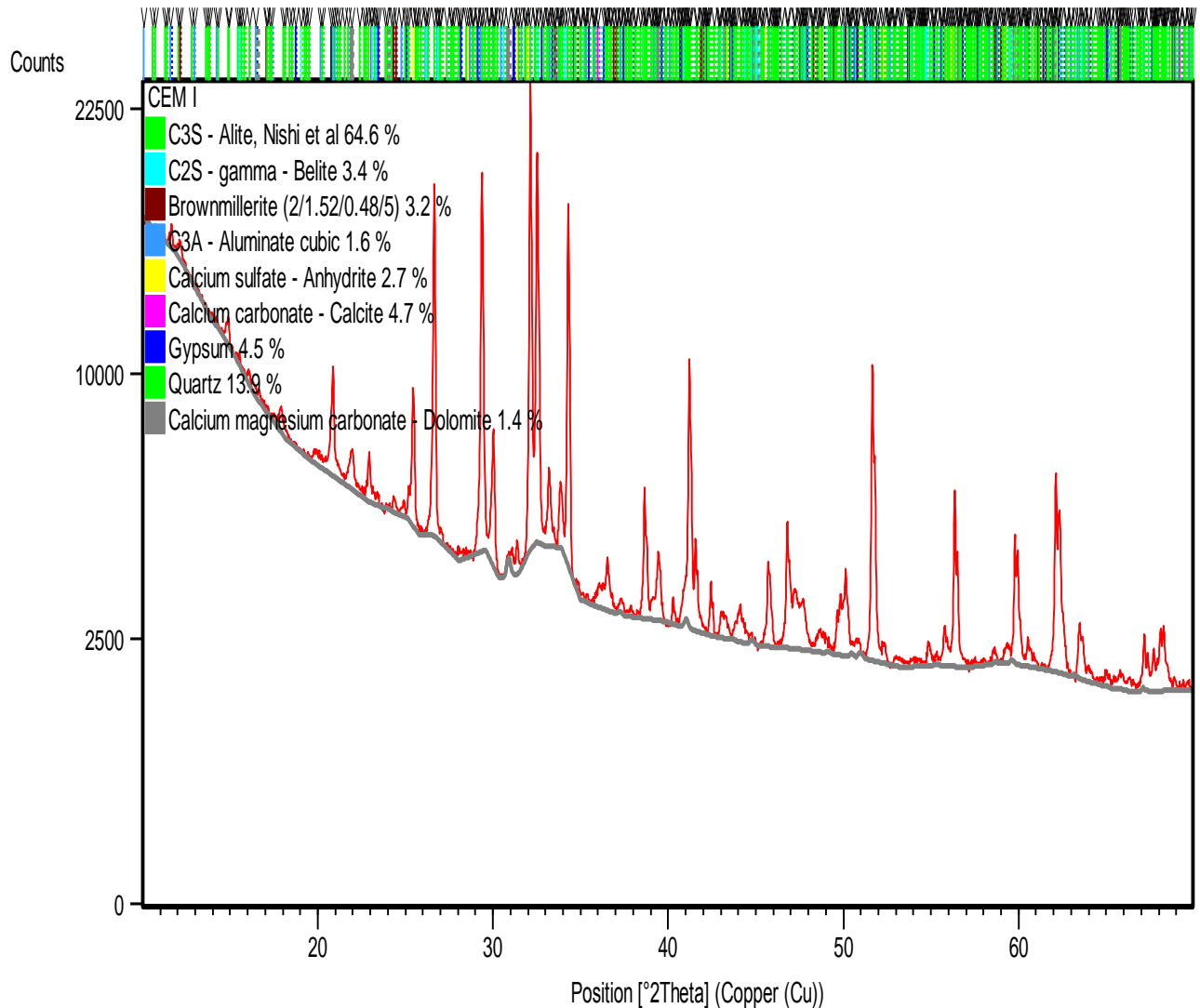


Figura 5.23: Difractograma de la muestra CEM I resaltando la fase Dolomita.

La Figura 5.23 muestra la contribución de la Dolomita en el DRX de la muestra CEM I, la cual tiene un sistema cristalino trigonal y fue publicada por Althoff P L, en el año de 1959 [30]; tiene un porcentaje de 1.4 % en peso, de acuerdo con otros resultados obtenidos en algunas muestras se presenta esta fase mineralógica menor al 1 % en peso, esta fase no es característica del cemento.

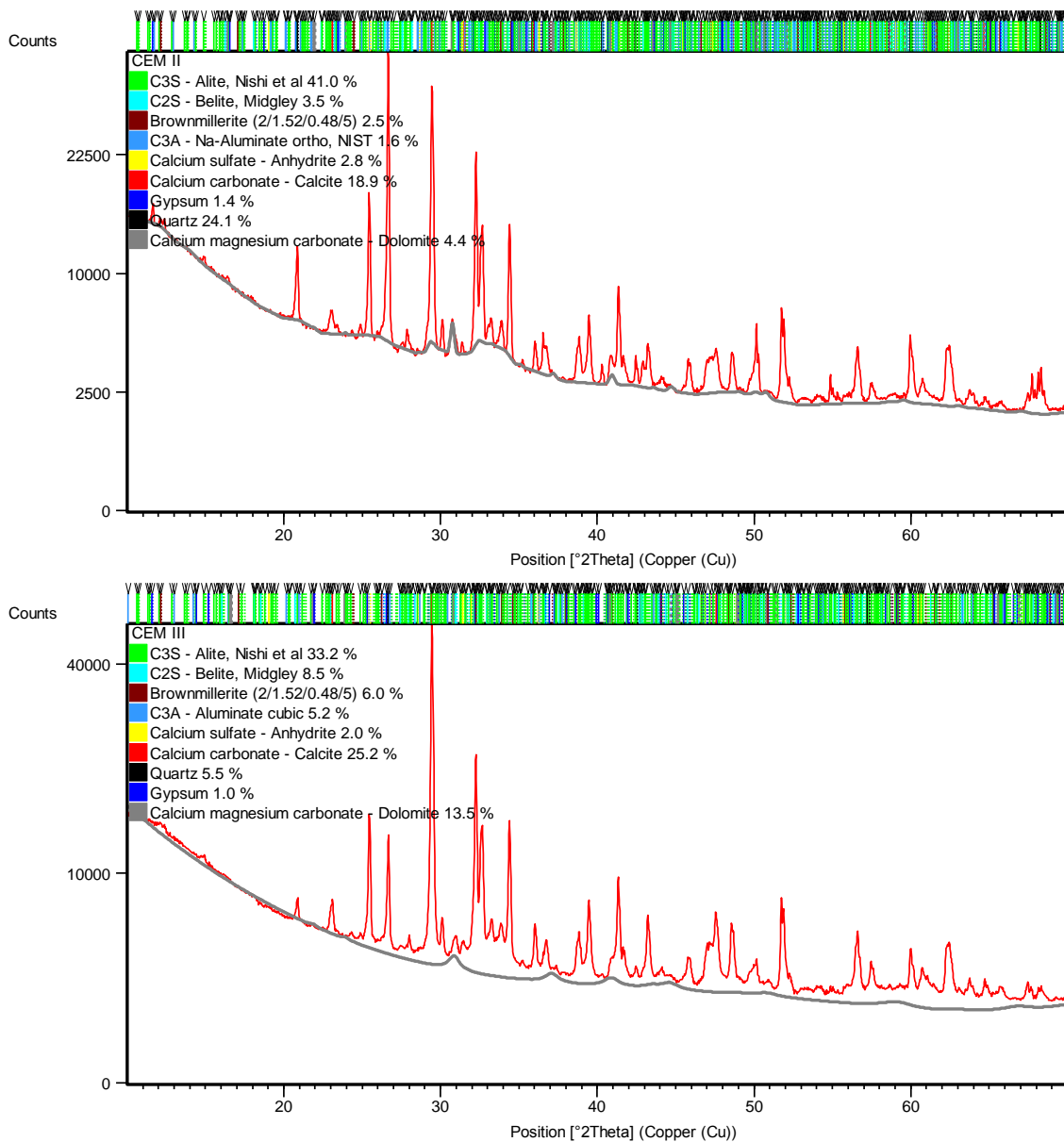


Figura 5.24: Difractogramas de las muestras CEM II y CEM III resaltando la fase Dolomita.

La Figura 5.24 se resalta la fase Dolomita en los difractogramas de las muestras CEM II y CEM III; del análisis se observa que la muestra CEM II tiene una proporción de 4.4% y la muestra CEM III de 13.5% en peso, que al comparar estos porcentajes con otros resultados, donde se evidencia que esta fase es superior al 1%, o en otros casos no se encontró en las muestras que han sido analizadas; de acuerdo con Harold Taylor, la fase Dolomita no se debería encontrar en una muestra de cemento ya que ocasiona expansiones anormales en el hormigón y/o mortero.

En la siguiente figura se muestra un diagrama de barras de la comparación de las fases minoritarias del cemento donde se evidencia la comparación de cada una de ellas en las muestra analizadas.

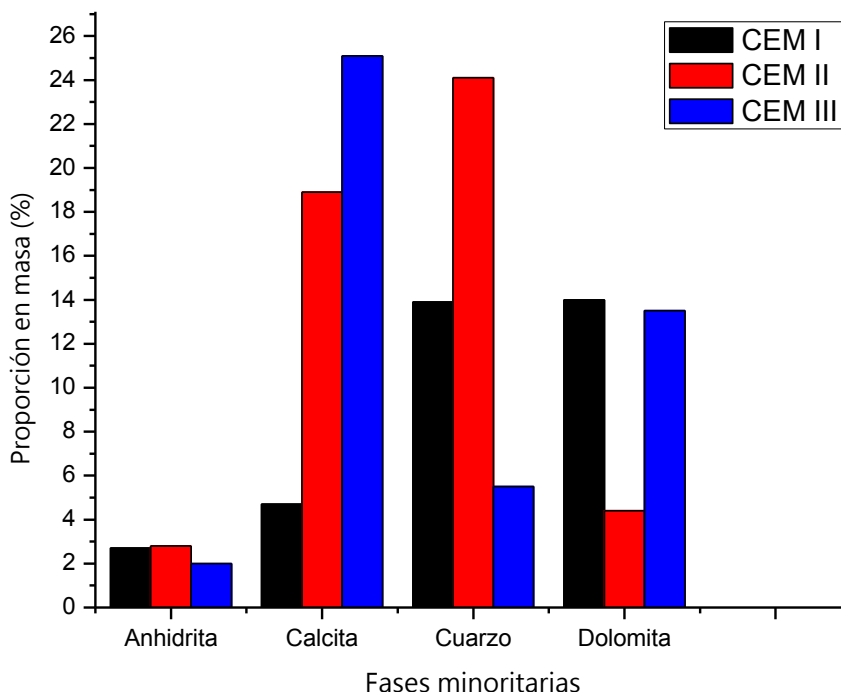


Figura 5.25: Esquema de barras, para las fases minoritarias de las diferentes muestras.

La Figura 5.25 muestra un diagrama de barras, en el cual se observa la proporción de las diferentes fases minoritarias en cada una de las muestras de cemento. La fase mineralógica de Anhidrita tiene una proporción entre 2-3 % para las muestras analizadas, de acuerdo con la norma no se establece ningún porcentaje para esta fase mineralógica.

La Calcita contribuye en: CEM I con 4.7%, para CEM II 18.9% y para la CEM III 25.1 % en peso, como se puede notar lo cual hay variaciones en las proporciones de cada una de las muestras, es debido a que la Calcita no es característica del cemento, y por lo tanto la norma no me indica la proporción en la que se debería encontrar.

El cuarzo aporta en cada una de las muestras una proporción de: 13.9% para CEM I, 24.1 % para CEM II y 5.5 % para CEM III en peso, como esta fase mineralógica no es característica del cemento, la norma no la tiene en cuenta para dar un porcentaje específico.

La fase Dolomita contribuye en: 1.4 % en la muestra CEM I, 4.4 % para CEM II y 13,5 para CEM III; es la contribución que realiza esta fase mineralógica en las muestras de cemento analizadas, al igual que las anteriores fases, no la rige la norma y como consecuencia de ello no se estipula una proporción específica para esta fase.

En el diagrama de barras la fase dolomita se encontró en una buena proporción en la muestra CEM III, donde se evidencia que la proporción de esta fase presenta expansiones anormales en el cemento; porque la fase dolomita reacciona rápidamente con iones OH produciendo una reacción que se conoce como dedolomitización, este efecto fue observado por Gillott y Swenson. Esta fase se regula mediante la norma nacional NTC 3828 (ASTM C294) [1 y 15].

5.3. Conclusiones

- Mediante FRX se determinó la composición elemental de las muestras, los resultados se contrastaron con las normas donde se evidencia que los diferentes elementos cumplen con las normas. También se determinó que la pérdida al fuego fue superior al valor permitido por la norma internacional.
- En la caracterización estructural se determinaron cuantitativamente las fases mineralógicas mayoritarias del cemento como la Alita, Belita, Aluminato y la Ferrita; y las fases mineralógicas minoritarias, las cuales cumplen con las normas que rigen las empresas cementeras.
- De acuerdo con los resultados obtenidos por FRX y DRX y de su posterior análisis se determinó que cada una de las muestras cumplen con las normas NTC 321 y ASTM C150.
- De los diferentes refinamientos se obtuvo un ajuste de bondad mayor al valor óptimo, es debido a la cantidad de fases mineralógicas presentes, y adicionalmente en los picos característicos pueden presentar fases adicionales que no se tuvieron en cuenta al momento de realizar el refinamiento.

Bibliografía

- [1] F.W. Harold Taylor. Portland cement and its major constituent phases. En: cement chemistry. London: academic press, 1990. p. 1-32
- [2] J. M, Fernández paris. La razón de ser de los conglomerantes. En: Materiales de Construcción. 1978. vol. 28, no. 171, p. 35-48.
- [3] F, Triviño.; M.T, Blanco. Determinación de la composición mineralógica del clínker por microscopía cuantitativa, disolución de fases y difracción de rayos X. En: Materiales de Construcción. 1983. vol. 33, no. 190-191, p. 103-114.
- [4] I. Elkhadiria, A. Diouri, A. Boukharia, J. Arideb, F. Puertas. Mechanical behaviour of various mortars made by combined fly ash and limestone in Moroccan Portland cement. En: 2002. vol. 32, p. 1597–1603.
- [5] Y. Ballim, P.C. Graham. Early-age heat evolution of clinker cements in relation to microstructure and composition: implications for temperature development in large concrete elements. En: 2004 vol. 26, p. 417–426
- [6] K.L. Scrivener, T. Fußmann, E. Gallucci, G. Walenta, E. Bermejo, Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods.En: 2004. vol. 34, p. 1541–1547.
- [7] A.M Castañón, S.G Granda, A.M Guerrero, F. Gómez Fernández. Estudio de las fases mineralógicas del clínker en una cementera española, utilizando el método de Rietveld. En: Dyna. 2012 Vol.79, p. 41-47
- [8] R. Meier, J. Anderson, S. Verryn. Industrial X-ray Diffraction Analysis of Building Materials. En: Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2012 Vol.74, p. 147-165.
- [9] Gwenn Le Saoût, Vanessa Kocaba, Karen Scrivener, Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. En: 2011 vol. 41, p. 133–148.
- [10] Klein Cornelis, S. Cornelius, JR, Hurlbut. Química mineral. En: Manual de mineralogía, Volume 1. John Wiley & Sons, Inc. New York, U.S.A, 1996. p. 248-250.
- [11] H.F Cortes Hernández, P.N Martínez Yepes, H.A Valencia Sánchez. Difracción de rayos X. En: Fundamentos de Cristalografía. Armenia, Quindío, Colombia, 2006. p. 79-87.

- [12] C. Kittel. Red recíproca. En: Introducción a la física del estado sólido. España: editorial reverté, 2003, p 35-36
- [13] C.D Lawrence. Physicochemical and Mecanical Propierties of Portland Cements. In P. Hewlett, LEA'S Chemistry of Cement and Concret. En: 2003, p. 343 - 419.
- [14] C.D Lawrence. The constituion and specification of Portland cements. In P. Hewlett, LEA'S Chemistry of cement and concret. En: 2003, p. 131-193.
- [15] Duda, W. H. Manual tecnológico del cemento. Reverte. Iso DUDA, Walter H. Manual tecnologico del cemento3. Reverte, 1977 Libro de fluoreccencia
- [16] V. Grieken, Rene, and Andrzej Markowicz, eds. Handbook of X-ray Spectrometry. CRC Press, 2001.
- [17] M.C Valentinuzzi. Análisis por fluorescencia de rayos x: implementación de guias de haces en reflexion total. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Cordoba. Cordoba, Argentina. 2008.
- [18] J.A Abraham. Estudio de los mecanismos de cristalización y maduración de fosfatos de calcio en medio biológico usando radiación de sincrotrón. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. 2009.
- [19] L.A Gobbo. Aplicación de la difracción de rayos X, por el método de rietveld en el estudio del cemento portland. Tesis de Doctorado. Universidad São Paulo. São Paulo , Brasil 2009.
- [20] Y. Waseda, K. Shinoda. Production of X-rays. En: X-Ray Diffraction Crystallography. Kyoto: Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, 2011, p. 1-6.
- [21] C.A Ortiz. Espectroscopias XRD, FRX, XPS, SEM Y AFM para la caracterización de materiales. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja 2013.
- [22] F.Nishi, Y. Takeuchi, I. Maki. Tricalcium silicate $\text{Ca}_3\text{O}(\text{SiO}_4)$: The monoclinic superstructure. En: Z. Kristallogr, Japan, 1985. Vol. 172, p. 297-314.
- [23] R. Czaya. Refinement of the structure of $\gamma - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$. En: Kiel Christian Albrecht University, Mineralogisches Institut, Kiel Germany, 1971. Vol. 27, p. 848-849.
- [24] P. Mondal, J.W Jeffery. The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. En: Acta Crystallogr. B, 1975. Vol. 31, p. 689-697.
- [25] G.J Redhammer, G. Tippelt, G. Roth, G. Amthauer. Structural variations in the brownmillerite series $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5$: Single-crystal X-ray diffraction at 25°C and high-temperature X-ray powder diffraction ($25^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$). En: Am. Mineral, 2004. vol. 89, p. 405-420
- [26] N.N Bushuev, N.S Nikonova, N.V Mishenina. The $\text{SrSO}_4\text{-CaSO}_4$ System. En: Russ. J. Inorg. Chem. 1988 Vol. 33, p. 299-301.

- [27] S.A Markgraf, R.J Reeder. High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. En: Am. Mineral. 1985 Vol. 70, p. 590-600.
- [28] P. Comodi, S. Nazzareni, P.F Zanazzi, S. Speziale. High-pressure behavior of gypsum: A single-crystal X-ray study. En: American Mineralogist. 2008 Vol.93, p. 1530-1537.
- [29] A.F Gualtieri. Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method. En: Journal of Applied Crystallography. 2000 Vol.33, p. 267-278.
- [30] P.L Althoff. Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment. En: 1959 Vol.44, p. 679-682.
- [31] K. Cornelis, S. Cornelius. Manual de mineralogía. En: Editorial reverté. 1996 Vol.1 cuarta edición figura 7.7.

Apéndice A

Diagrama de fases mineralógicas del cemento

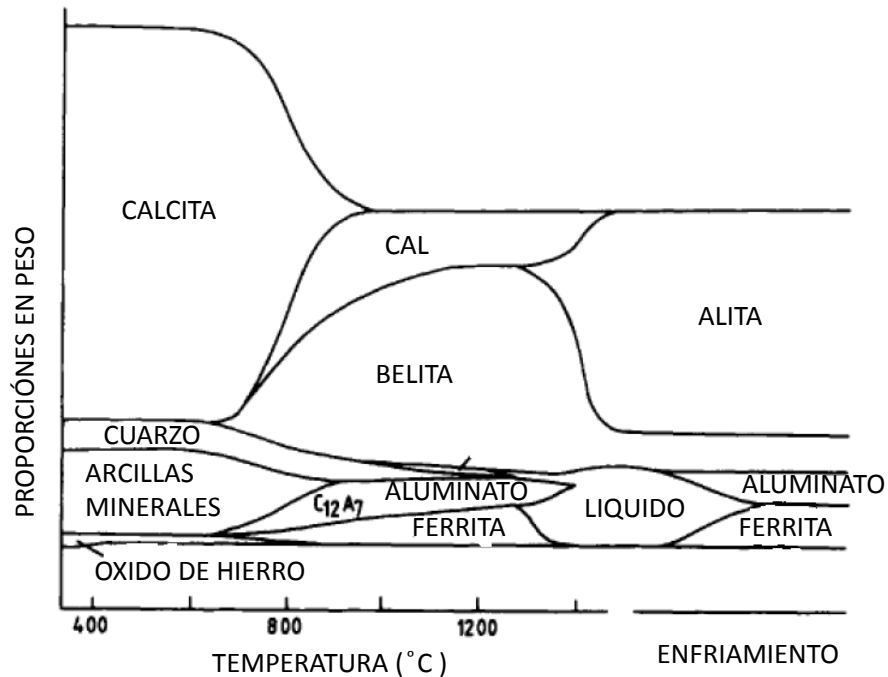


Figura A.1: Diagrama esquemático donde se muestra la variación del contenido de fases en la producción del cemento [1].

En este diagrama se muestra como los compuestos de la materia prima se mezclan a medida que se le incrementa la temperatura, para posteriormente formar las fases características del cemento; donde cada una de ellas aporta diferentes propiedades físicas y químicas.