
NOTAS TECNICAS

MICROSCOPIA OPTICA DEL CLINQUER

Introducción

Calcinando aproximadamente hasta 1300°C diferentes proporciones de CaO, SiO₂, Fe₂O₃ y Al₂O₃, se obtiene el clínquer, el cual molido finamente y mezclado con yeso dará finalmente el cemento. Por supuesto que en forma comercial esto se hace con productos que no son puros y que pueden tener más de un componente. El clínquer no es una substancia homogénea, sino que contiene diferentes fases. Estas fases han sido determinadas por rayos X y por microscopía óptica de reflexión y transparencia. Este tipo de estudios no se han hecho en forma independiente, sino apoyándose unos en otros. Actualmente se conoce con bastante detalle la composición del clínquer, plenamente confirmada por rayos X. Ya en los comienzos de estos trabajos, Le Chatelier¹ identificó los cinco componentes básicos: 3CaO.SiO₂, 2CaO.SiO₂, 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃, 3CaO.Al₂O₃ y residuo isotrópico (el residuo isotrópico puede estar formado por una fase vítrea de composición no muy precisa); a los cuatro primeros Tornebohm les dió los nombres de alita, belita, celita y felita respectivamente. Con el objeto de simplificar la nomenclatura se usan las siguientes abreviaturas: SiO₂ = S, CaO = C, Al₂O₃ = A, Fe₂O₃ = F, MgO = M, expresándose cada una de las fases como combinaciones de S, C, A y F; también puede aparecer M libre o cualquier otro de los componentes. La microscopía óptica siguió desarrollándose con Törnebohm², Rankin y Wright³, Brown⁴, Brownmiller⁵, Insley^{6,7}, Bates y Klein⁸, Parker y Nurse⁹, Radezewski¹⁰, Tavasci¹¹ y Ward¹². Una revisión bastante buena se encuentra en Insley y Fréchette¹³, mientras que el desarrollo histórico se puede encontrar en Bogue¹⁴.

En el cuadro siguiente damos los componentes principales del clínquer con su nombre clásico, su nombre químico y su fórmula:

Nombre clásico Törnebohm	Nombre químico	Composición
Alita	Silicato tricálcico	C ₃ S
Belita	Silicato dicálcico	C ₂ S
Celita	Ferro-aluminato tetracálcico	C ₄ AF
Felita	Aluminato tricálcico	C ₃ A

No incluimos en el cuadro anterior el M y el C libres, puesto que no forman una nueva fase. Por otra parte, las fases enumeradas no aparecen perfectamente puras, puesto que las impurezas y elementos propios de los constituyentes básicos del clínquer pueden entrar en solución sólida en cada una de las fases, como lo observan Nurse¹⁷, Ordway¹⁸ y especialmente Toropov¹⁹.

La determinación de las diferentes fases se basa en propiedades ópticas y químicas características de cada constituyente del clínquer. La diferenciación de éstas se puede hacer por mediciones de índices de refracción, en el caso de microscopía óptica de transparencia; pero la forma más práctica y fácil es la microscopía óptica de reflexión. El método de trabajo es análogo al usado para metales, salvo en la prevención de la hidratación de la muestra en presencia de agua.

Las fases que se distinguen con regularidad mediante pulidos y un posterior ataque se indican en la Tabla I

TABLA I
METODOS DE ATAQUE PARA IDENTIFICACION DE FASES

Fase	Reactivo	Autores	Observaciones
C ₃ S	HNO ₃ entre 0,25% y 1% en alcohol.	Tavasci ¹¹ Insley y Fréchet ¹³ Alegre y Terrier ¹⁶ Lea ¹⁵	Forma poligonal hexaédrica
C ₃ S	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O bórax al 10% solución acuosa.	Alegre y Terrier ¹⁶	Forma poligonal hexaédrica
C ₃ S	NH ₄ Cl al 5% soluc. acuosa	Insley y Fréchet ¹³	Forma poligonal hexaédrica Denota subestructuras
C ₃ S	(NH ₄) ₂ S al 2% soluc. acuosa	Alegre y Terrier ¹⁶	Forma poligonal hexaédrica
C ₂ S	HNO ₃ entre 0,25 y 1% en alcohol.	Alegre y Terrier ¹⁶ Tavasci ¹¹ Insley y Fréchet ¹³	Granos redondeados claros estriados ^a

^a Según Insley⁶, las estrías del C₂S se pueden clasificar en tres tipos: Tipo I, mostrando el usual geminado polisintético en diferentes direcciones; Tipo II, mostrando sólo un grupo de bandas geminales; Tipo III, que no tiene geminación, pero que a menudo presenta un exceso de crecimiento de los granos del Tipo I.

Fase	Reactivo	Autores	Observaciones
C ₂ S	Vapor HF 1 : 1 con H ₂ O	Parker, ⁹ Alegre y Terrier, ¹⁶	De coloración azul
C ₂ S	(NH ₄)Cl al 2% soluc. acuosa	Insley y Fréchette. ¹³	De coloración azul
C ₃ A	H ₂ O pura con HNO ₃ al 1% en alcohol.	Insley y Fréchette. ¹³	Rectangular Prismático, oscuro
C ₃ A	KOH al 2% soluc. acuosa	Alegre y Terrier. ¹⁶	Prismático, oscuro
C ₃ A	Acido oxálico normal (CO ₂ H ₂) ₂ · H ₂ O en soluc. alcohólica al 10%	Alegre y Terrier. ¹⁶	Prismático, oscuro
C ₄ AF	8 ml NaOH al 10% + 2 ml Na ₂ HPO ₄ al 10%	Tavasci, ¹¹ Ward. ¹²	Alta reflectividad, fase vidriosa
C Cal	H ₂ O pura y alcohol puro sol. 1 : 1	Insley y Fréchette. ¹³	Granos redondos oscuros ^b
M Periclasa	Sin ataque	Insley y Fréchette. ¹³ Alegre y Terrier. ¹⁶	Granos triangulares blancos en relieve, también octaédri- cos y angulosos
Sulfuros	Sin ataque	Alegre y Terrier. ¹⁶	En forma de hojas
Fe		Alegre y Terrier. ¹⁶	Asimétrico

^b Según Alegre y Terrier¹⁶, es posible diferenciar dos tipos de cal: Tipo I, cal primaria en forma libre proveniente de la reacción incompleta durante la cocción, de aspecto granular redondo pequeño; Tipo II, cal secundaria precipitada en los granos del C₃S por efecto de un mantenimiento prolongado bajo 1200°C en forma de pequeñas inclusiones.

Se puede estimar la proporción en que aparece cada fase en base a la composición química del clínquer, mediante las fórmulas de Bogue¹⁴. Este reconoce factores anómalos que aún no han sido valorados totalmente, tales como: el tamaño de las partículas que no se convierten en productos de equilibrio, al no completarse las reacciones entre fases sólidas y líquidas; en algunas composiciones no hay redisolución de fases previamente cristalizadas; en el enfriamiento quedan algunas fases incrustadas en otras fases protegiéndose del líquido que no puede actuar sobre ellas; el enfriamiento se hace en un grado tal

que el líquido sobreenfriado se convierte en "vidrio" que cristaliza sin lograr productos de equilibrio; y la influencia de componentes que están en menor proporción.

Los resultados obtenidos hasta 1948 han sido discutidos por Lea¹⁵. Su conclusión es que, en general, el contenido de C_3S es mayor que el calculado con la fórmula de Bogue¹⁴ y el de C_2S es menor, especialmente para clínques que tienen una relación grande A/F. Las cantidades de C_3A y del C_4AF son menores.

Czernin²⁰ muestra cómo diferencias relativamente pequeñas en la composición química pueden causar variaciones apreciables en la composición mineralógica determinada por la fórmula de Bogue, siendo entonces una de las posibles causas de error los propios del análisis químico.

Un estudio muy detallado fue hecho por Alegre y Terrier¹⁶, donde se aprecia que en general hay un buen acuerdo entre lo predicho por las fórmulas de Bogue y los porcentajes con que aparece cada fase, cuando la cocción del clínquer ha sido hecha de manera adecuada. Así muestran una tabla de comparación de datos: la fórmula de Bogue difiere de las observaciones realizadas por autores alemanes e italianos, con respecto a la cal libre determinada microscópicamente y por análisis químico.

Se han constatado diferencias del C_3A en estos mismos análisis. Cirilli y Brisi²⁷ indican que el constituyente férrico C_4AF es una solución férrica de 2 CaO . $(Al, Fe)_2 O_3$ y las conclusiones prácticas son: para valores de Al_2O_3/Fe_2O_3 menores que 1 no aparece C_3A , aunque según Bogue si es mayor que 0,64 hay presencia de esta fase; la magnesia aumenta la solubilidad de la alúmina y el C_3A no aparece salvo en tenores de Al_2O_3/Fe_2O_3 mayores que 1, 2; el C_3A calculado por fórmula de Bogue es mayor que el obtenido por análisis microscópico, no habiéndose encontrado si está formando parte del otro constituyente como intersticial.

Algunas características importantes de los constituyentes del clínquer

1. El silicato tricálcico aparece en 3 formas polimórficas: triclínica, monoclínica y trigonal. La forma triclínica fue encontrada por Jeffery²¹ en 1952 en una muestra completamente pura de C_3S . Cuando pequeños contenidos de otros componentes entran en solución sólida, en él se producen cambios en la red cristalográfica pasando lentamente a la estructura monoclínica o a la trigonal. Las tres formas difieren muy poco en su estructura.

Midgley y Fletcher²² en trabajos recientes muestran que el C_3S en el clínquer es monoclínico, pero en el caso del clínquer comercial aparecen también las formas triclínica y trigonal.

El rango de existencia de este constituyente está entre 1250° y 1850°C;

bajo y sobre estos límites se produce la descomposición en C_2S y C^{14} ; y sólo manteniendo en un período prolongado de tiempo entre $1000^\circ - 1250^\circ C$ es posible su disociación como fase en los clínqueres¹⁶.

2. El silicato dicálcico se presenta en 4 formas polimórficas: α ; α' ; β ; γ . Según Nurse²³ la fase α no se hidrata siendo estable por encima de $1450^\circ C$, la α' da poca resistencia, la β es de importancia porque se presenta en grandes cantidades en los clínqueres comerciales y es hidratable, siendo estable entre $1450^\circ - 675^\circ C$. Cuando el C_2S tiene otras fases en solución sólida éstas pueden modificar su estructura. La fase γ no es hidratable.

3. El aluminato tricálcico de forma rectangular prismática¹⁴ corresponde a una de las fases intersticiales, puede poseer en solución cantidades apreciables de magnesia. Aparece con altas relaciones Al_2O_3/Fe_2O_3 , mayores que 1,8, y en presencia de óxidos alcalinos 1,5% (Na_2O y K_2O); según Brown²⁹ aparece en forma laminar, cristalización orientada impuesta por el C_3S cristalizante.

4. La fase ferrítica llamada brownmillerita²⁵ es una solución sólida formada al comienzo de la serie $C_2F - C_2A$; varios autores, en base a propiedades ópticas, concuerdan en señalarla por la fórmula C_4AF teniendo en solución sólida Na_2O según Royak²⁴ o bien magnesia según Bogue¹⁴.

5. Hay varias fases en estado libre tales como CaO y MgO , cuya presencia no es deseable debido a sus efectos posteriores. Un control deficiente en la fabricación del clínquer da lugar a que se observen estas fases.

6. En el clínquer comercial se detectan otras fases; así tenemos las inclusiones de sulfuros, hierro y óxidos metálicos¹⁶.

Preparación de las muestras

La muestra de clínquer se incluyó en una resina plástica de endurecimiento rápido, sometiéndola bajo presión, a una temperatura aproximadamente de $100^\circ C$, durante una hora.

Esta muestra se desgastó a lija usando sovasol # 5 (conocido también como aguarrás mineral o disolvente de Stoddard) o agua. El pulido se hizo en una pulidora horizontal en un paño de terciopelo con magnesia y usando sovasol para evitar la hidratación.

Los análisis químicos de los clínqueres se indican en la Tabla II.

La aplicación del cálculo de las fases presentes según Bogue¹⁴ da la siguiente composición para el clínquer Cerrillos: 20,8% C_4AF , 12,02% C_3A , 61,1% C_3S y 5,6% C_2S ; y para el clínquer Melón: 9,4% C_4AF , 13,3% C_3A , 54,1% C_3S , 15,8% C_2S .

Pulidas las muestras, éstas se sometieron a los siguientes ataques: 50% H_2O , 50% alcohol¹³; 0,25% HNO_3 , 24,75% H_2O , 75% alcohol¹¹; 1 gramo de cloruro de amonio en 100 g de H_2O ¹³; ataque con vapores de 50% HF , 50% de H_2O ⁹; 10 g

TABLA II
ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS CLINQUERES

Especie	PROCEDENCIA	
	Melón* % (en peso)	Cerrillos % (en peso)
CaO	65,12	65,87
SiO ₂	19,65	18,04
Al ₂ O ₃	7,03	8,96
Fe ₂ O ₃	3,10	6,88
No determinado	5,10	0,25

de KOH en 100 g de H₂O¹⁴.

Las observaciones se hicieron en un microscopio óptico Leitz Orthomat, usando un aumento máximo de 1.000 X.

Resultados obtenidos

Una muestra de clínquer Cerrillos se atacó con 50% de agua, 50% de alcohol. Se observaron zonas de distintas intensidades que clasificamos como: (Figs. 1 y 2)

Zona a) Granos redondeados intensamente oscuros.

Zona b) Granos poligonales de color oscuro.

Zona c) Granos poligonales de simetría hexagonal de color algo más pálido que los de b y algunos de ellos maclados (Fig. 3).

Zona d) Granos poligonales de simetría hexagonal en un estado disgregado, por penetración de una matriz intensamente blanca, con precipitados negros. De color algo más claro que los de c.

Zona e) Matriz blanca entre las zonas anteriores.

Repulido el clínquer de Cerrillos y atacado con una solución de 0,25% de HNO₃; 24,75% de H₂O y 75% de alcohol se ataca la superficie más rápidamente especialmente la zona c, donde aparecen unas subestructuras que dependen fundamentalmente de la orientación (Figs. 3, 4, 5, 6, 7) y ataca nuevas zonas (Figs. 4 y 5, zona f).

Zona f) Se observa como un conjunto de granos redondeados de un color gris claro de tamaños menores que los observados en otras zonas.

Zona g) Granos de forma redonda precipitados en los alrededores de otras zonas (Fig. 6).

Repulido el clínquer anterior y atacando la muestra en una solución de cloruro de amonio al 1% en agua, el área observada es atacada selectivamente de manera que las zonas c y d aparecen más oscuras que las otras (Figs. 8, 9, 10).

Aparecen subestructuras en la zona c (Figs. 9, 10):

* Extraído de un análisis completo facilitado por el señor J. Arribada, químico de la Sección Aglomerantes del IDIEM.

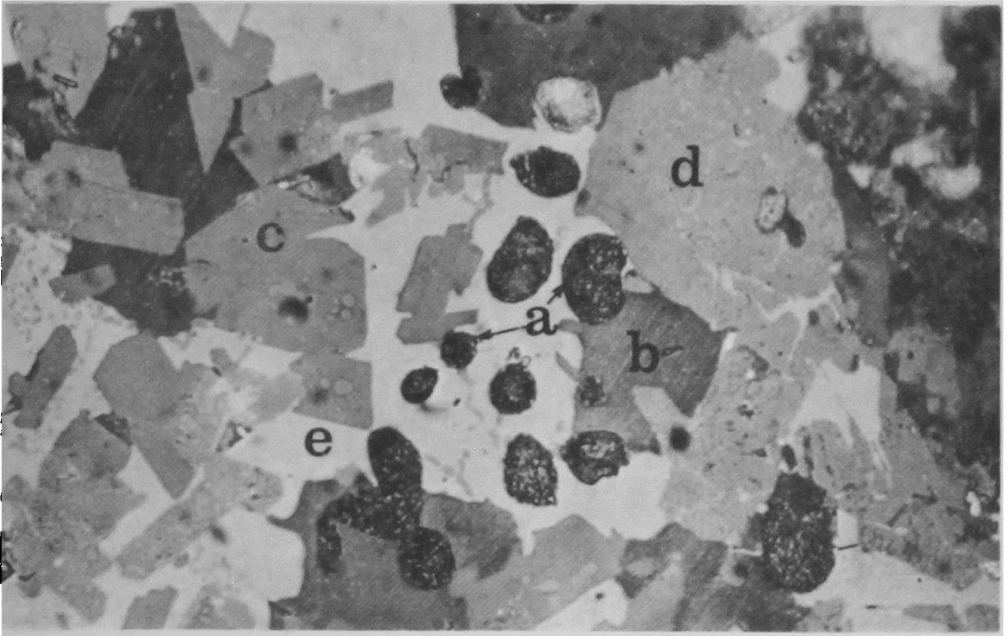


Fig. 1. Clínquer de Cerrillos, atacado con 50% H_2O , 50% alcohol durante 1,5 min, y en seguida con agua pura durante 3 seg. *a* = C (aislado); *b* = C_3A ; *c* = C_3S ; *e* = C_4AF . 883 x.

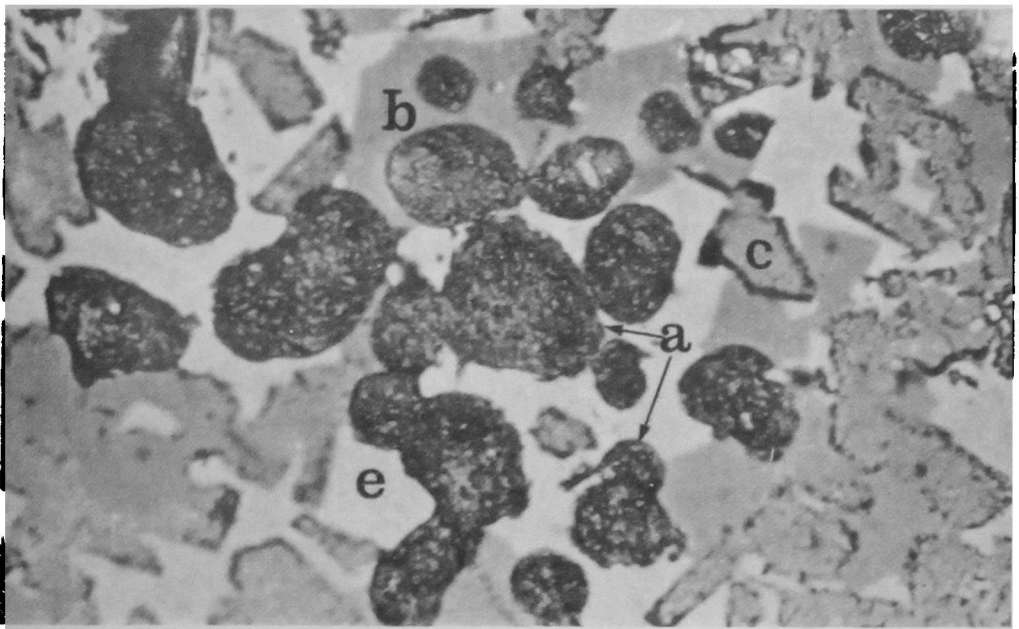


Fig. 2. Clínquer de Cerrillos, atacado con 50% H_2O , con 50% alcohol durante 1,5 min. Grandes cristales *a* de C; *b* = C_3A , *c* = C_3S , *e* = C_4AF . 883 x.

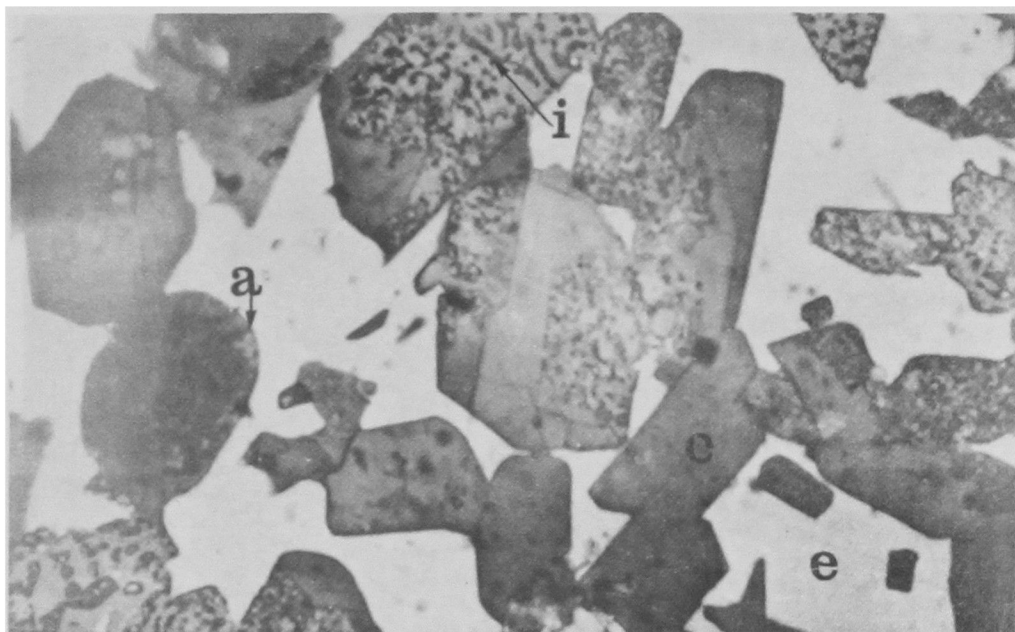


Fig. 3. Clínquer de Cerrillos, repulido y atacado con nital modificado durante 2 seg. $a = C_3S$; $c = C_2S$; $e = C_4AF$; $i =$ segregaciones en el C_3S . 1.666 x.

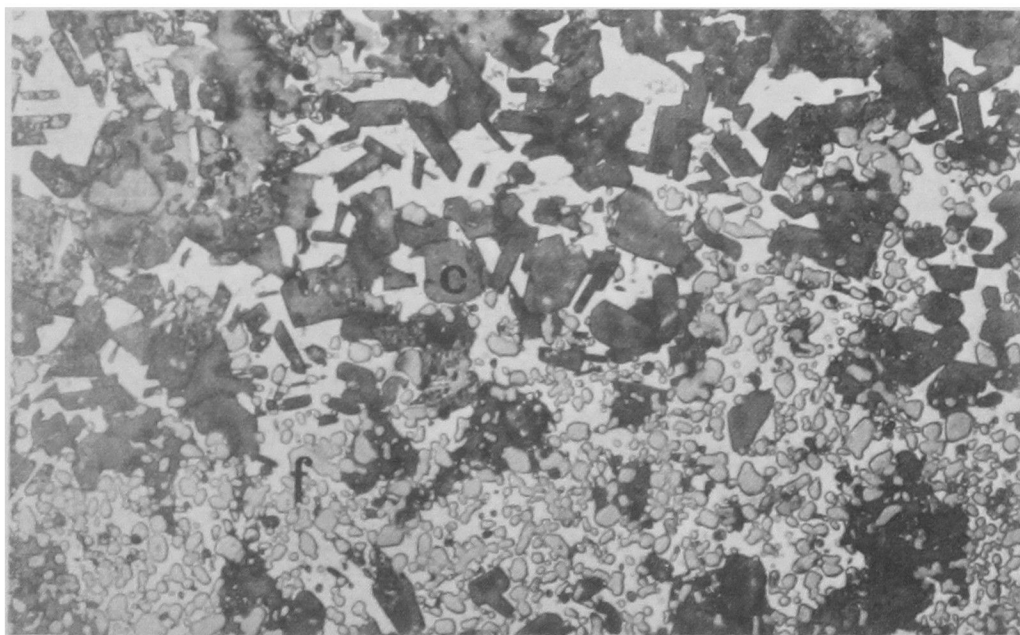


Fig. 4. Clínquer de Cerrillos atacado con nital modificado durante 2 seg. $c = C_3S$; $f = C_2S$. 333 x.

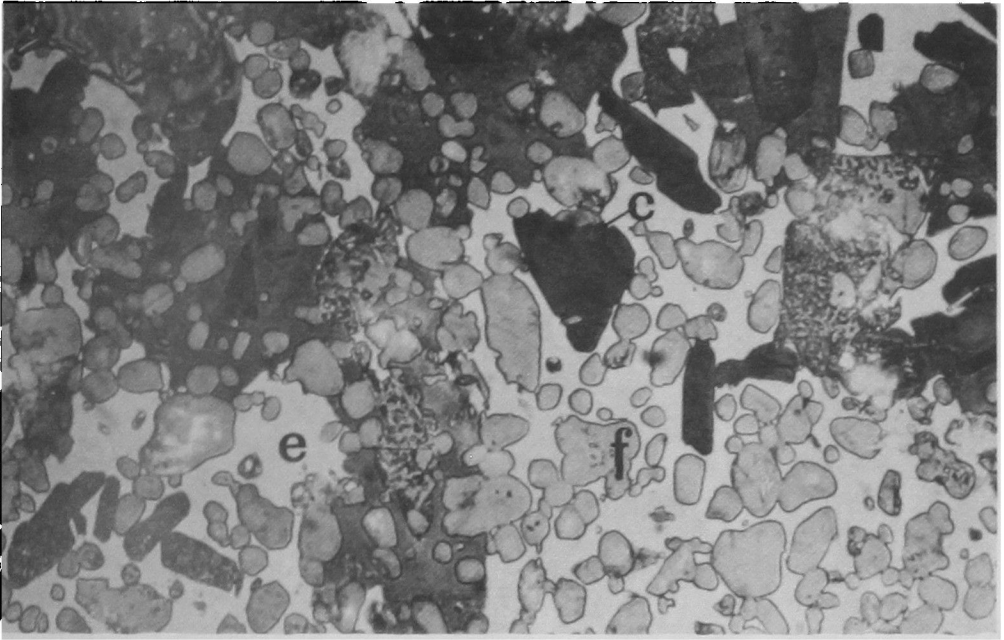


Fig. 5. Clínquer de Cerrillos atacado con nital modificado durante 2 seg. $c = C_3S$, $e = C_2S$. 1.666 x.

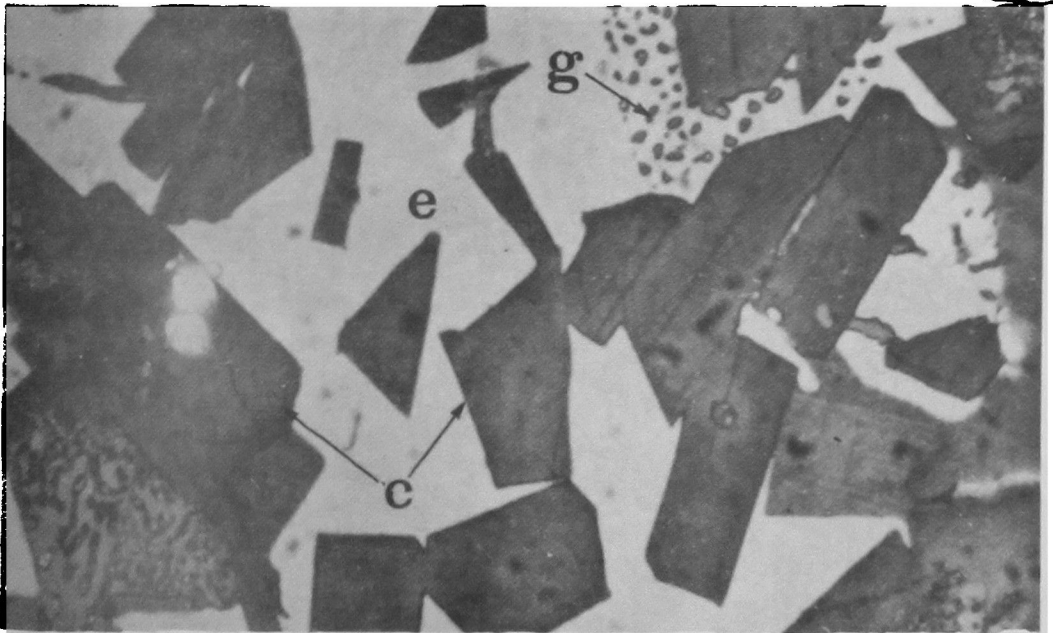
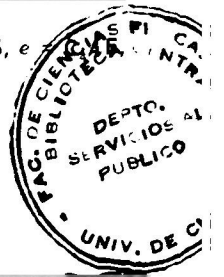


Fig. 6. Clínquer de Cerrillos, atacado con nital modificado durante 2 seg. $c = C_3S$; $e = C_4AF$; $g = C_2S$. 883 x.

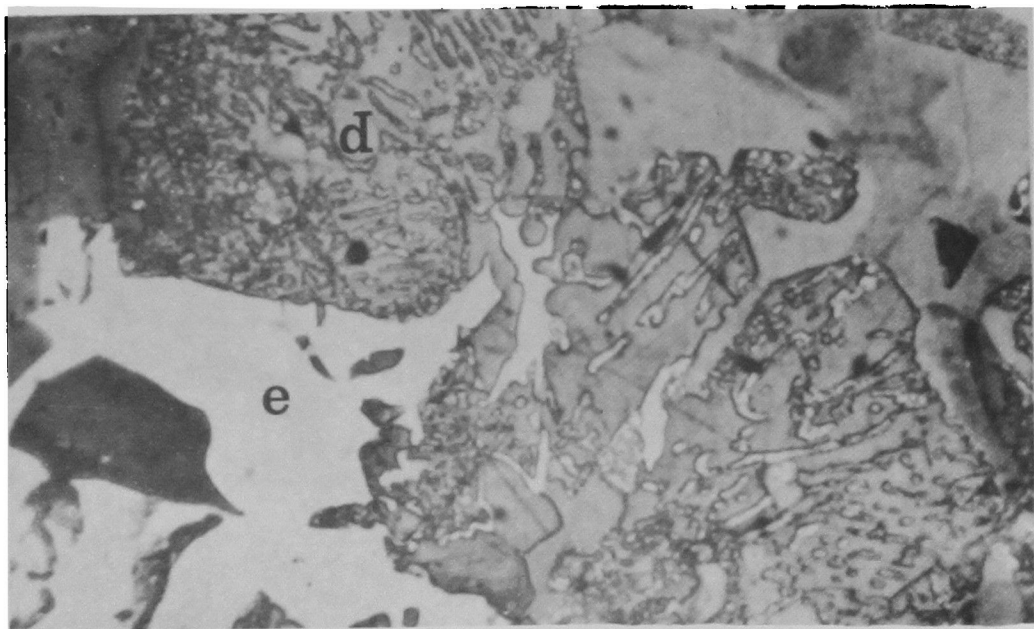


Fig. 7. Clínquer de Cerrillos, atacado con nital modificado durante 2 seg. $d = C_3S$; $e = C_4AF$. 1.666 x.

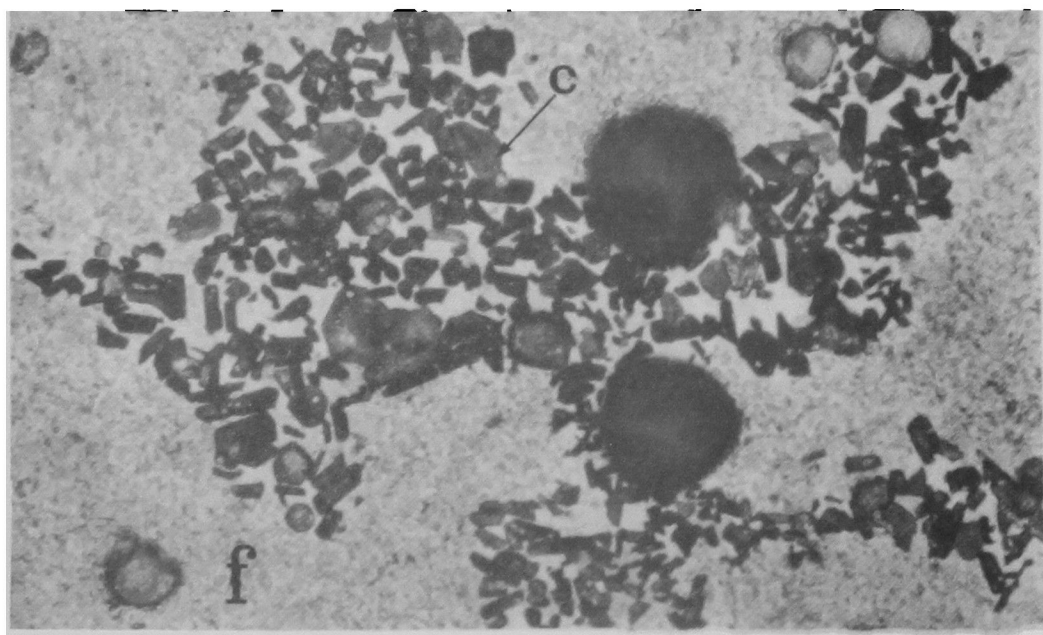


Fig. 8. Clínquer de Cerrillos, atacado con cloruro de amonio durante 2 seg. $c = C_3S$; $f = C_2S$. 333 x.

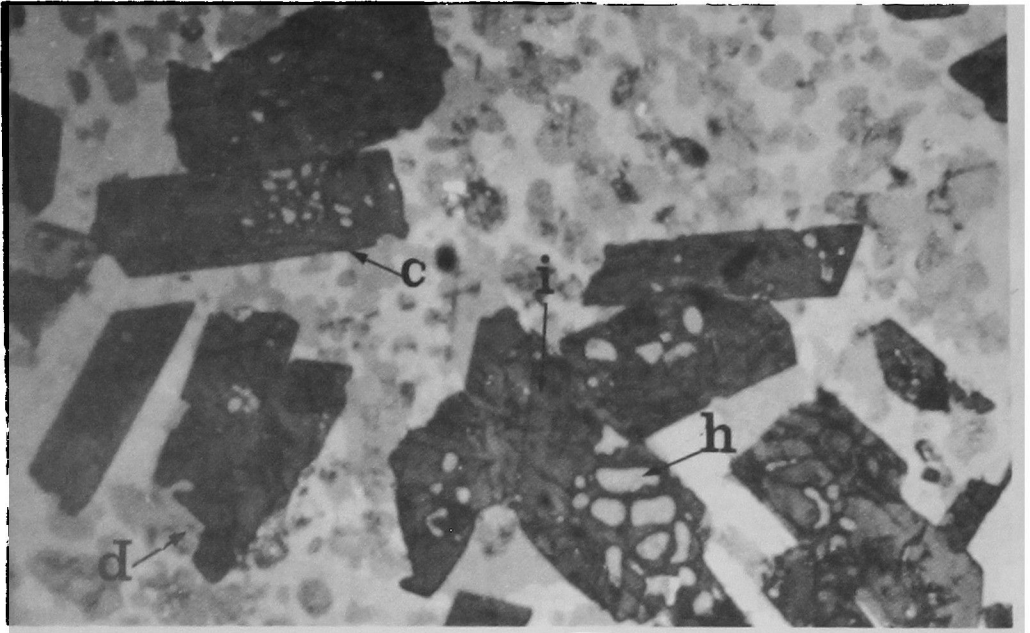


Fig. 9. Clínquer de Cerrillos, atacado con cloruro de amonio durante 2 seg. $c = C_3S$ donde se observan subestructuras h, i ; $d = C_3S$. 1.666 x.

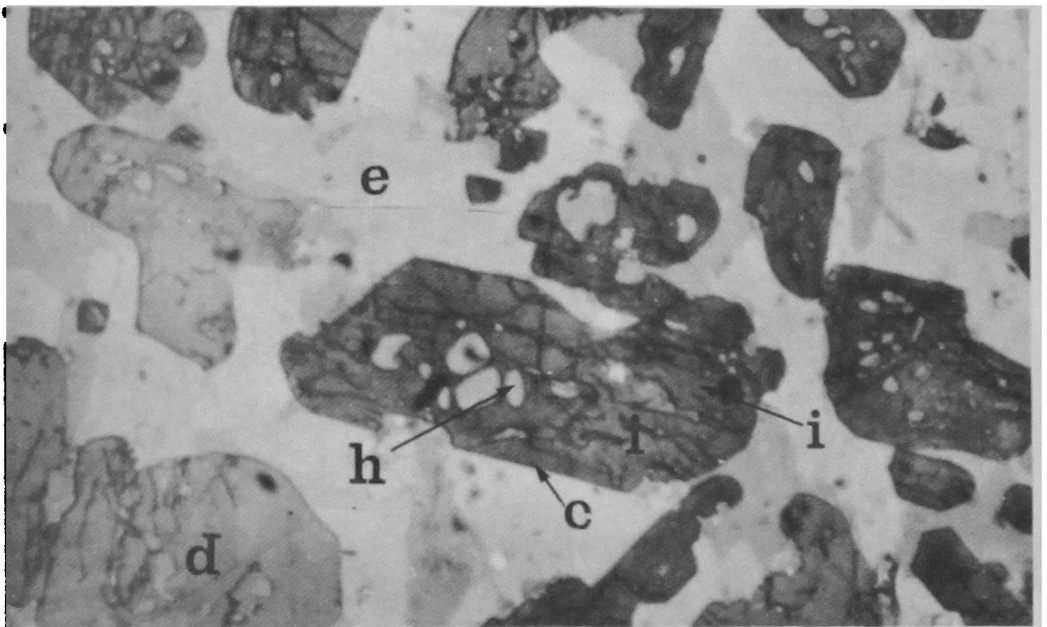


Fig. 10. Clínquer de Cerrillos, atacado con cloruro de amonio durante 2 seg. $c = C_3S$; $e = C_4AF$; $h, i =$ subestructuras en el C_3S . 1.666 x.

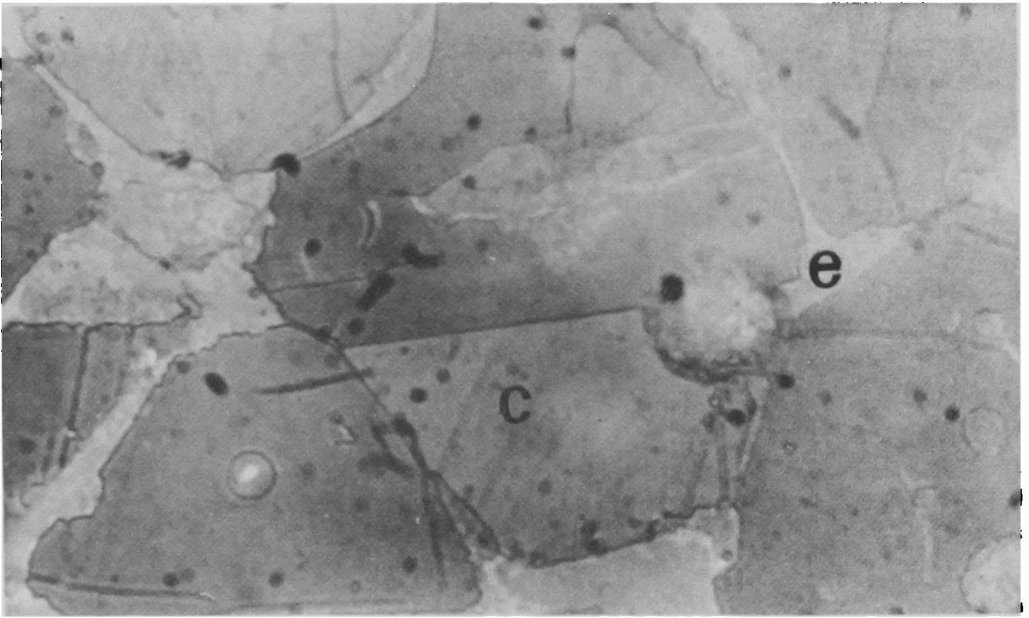


Fig. 11. Clínquer Melón atacado con cloruro de amonio durante 4 seg. c = C_3S maclado; e = C_4AF . 1.666 x.

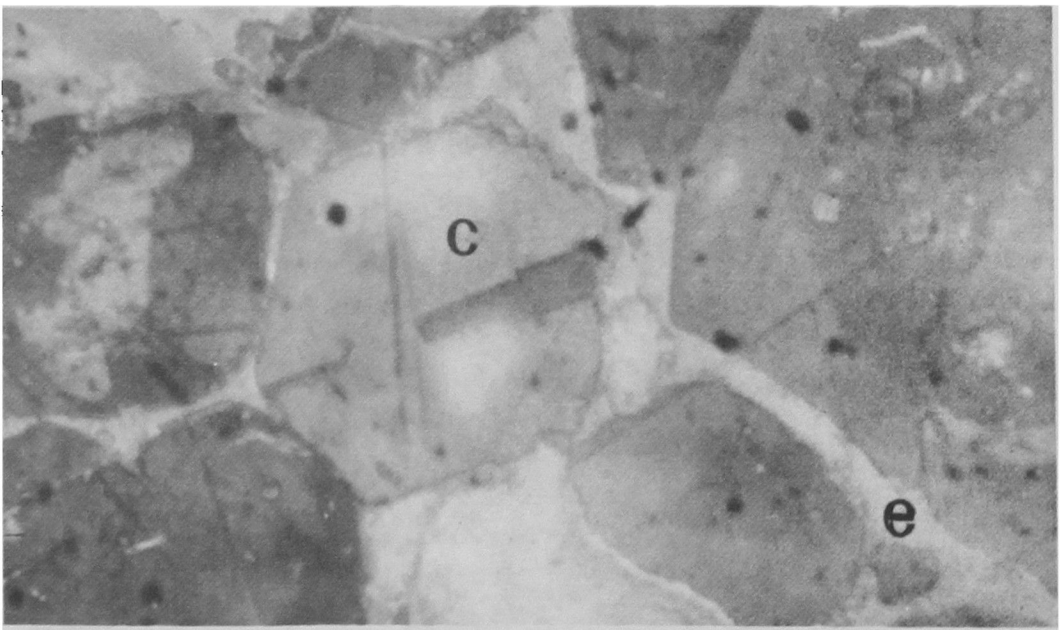


Fig. 12. Clínquer Melón atacado con cloruro de amonio 4 seg. c = C_3S maclado; e = C_4AF . 1.666 x.

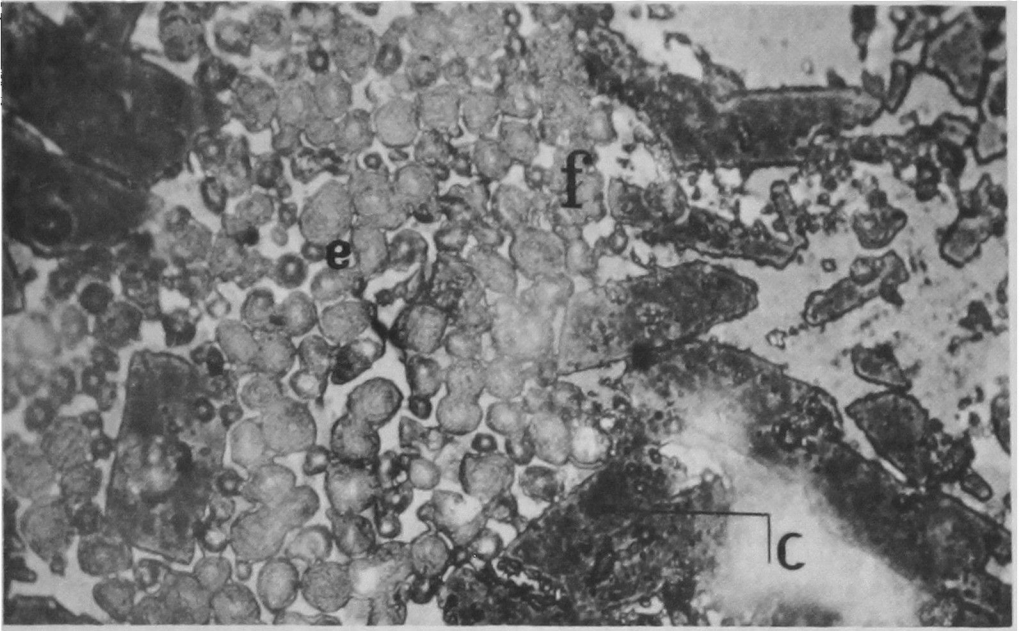


Fig. 13. Clínquer Melón atacado con vapores de ácido fluorhídrico durante 35 seg. $c = C_3S$; $e = C_4AF$; $f = C_2S$. 833 x.

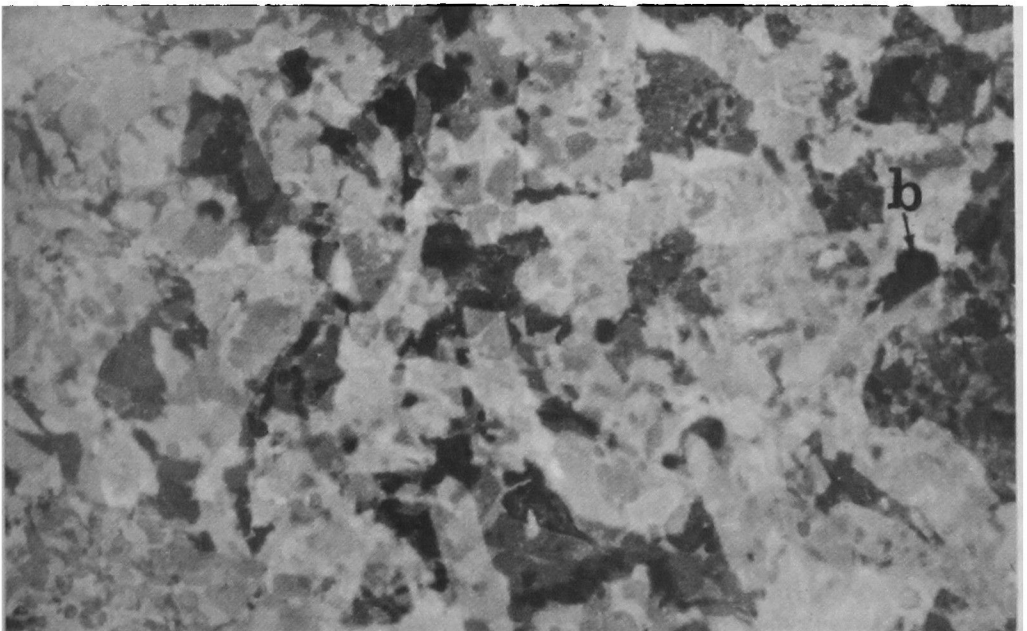


Fig. 14. Clínquer Cerrillos atacado con hidróxido potásico durante 15 seg. $b = C_3A$. 333 x.

Sub-zona *b*) Grupos globulares de color blanco.

Sub-zona *i*) Contornos negros ondulados, que se cortan en varias direcciones. También aparecen con otros ataques (Fig. 3).

Esta misma técnica de ataque se desarrolló en una muestra de clínquer de Melón pudiéndose observar granos maclados (Figs. 11 y 12). En la zona *c* en la Fig. 12 la macla aparece en un cristal hexagonal casi perfecto.

Repulido el clínquer de Melón se le sometió a un ataque consistente en 50% de HF y 50% de H₂O, que oscurece en forma ostensible la zona *c*. La muestra no se sumergió sino que se puso en contacto con los vapores de solución; se ve bien delineada la zona *f* (Fig. 13).

Atacando con 10% KOH en H₂O (Fig. 14) el clínquer de Cerrillos, se ataca la zona *b* tornándose de un color negro.

Discusión de los resultados

Según varios autores^{13, 14, 15, 16}, un ataque con HNO₃ en alcohol pone al descubierto la fase C₃S encontrada en la zona *c* (Figs. 5 y 6); la simetría de esta fase es hexagonal y sus límites son paralelos a los lados de un hexágono; hay presencia de corrosión en los límites de esta fase como lo anota Bogue¹⁴ (ver Fig. 6, zona *g*). Como afirman Insley y Fréchette¹³, el ataque con 1% de NH₄Cl actúa selectivamente sobre el C₃S (zonas *c*, *d*, Figs. 9 y 10) poniendo de manifiesto heterogeneidades superficiales, que se deben²⁰ al efecto del temple por diferencias de contracción entre la alita y la belita, dando lugar a fisuras y a segregaciones. Alegre y Terrier¹⁶ han observado el C₃S en forma de agujas en un clínquer sometido a una temperatura de calcinación muy elevada. La macla se debe a una transformación de la variedad $\alpha \rightarrow \beta$ a 1350°C (Figs. 11 y 12).

Los granos de aspecto redondeado y de pequeñas dimensiones (Fig. 5, zona *f*) que se manifiestan con un ataque con ácido nítrico en alcohol, son de C₂S^{13, 14}, y aparecen formando grandes grupos aislados. En la Fig. 6, zona *g*, se ven granos de C₂S ubicados en los límites de los de C₃S; esto ocurre en la corrosión de los cristales de C₃S, como lo indican Insley y Fréchette¹³ y Bogue. Como el C₂S es una de las últimas fases que cristaliza, su presencia es un índice adecuado del tiempo de clinquerización, y como tal sirve de control de las reacciones de formación de silicatos.

La forma prismática de un color gris oscuro en la que están embebidos granos de C₃S (Fig. 1, zona *b*), observada después de un ataque con H₂O y alcohol, es C₃A (aluminato tricálcico)¹⁷ que actúa como medio de cristalización de otras fases, y como líquido en equilibrio no disuelve las fases precipitadas en ella¹⁴. Ataques sucesivos de agua y alcohol, HNO₃ en alcohol y KOH en agua hacen distinguir las fases intersticiales¹³; en un ataque sólo de KOH en agua (Fig. 14), podemos decir que la fase de color negro presenta las características del

C_3A . Indices de la razón Al_2O_3 / Fe_2O_3 mayores que 1,7 o presencia de álcalis en las materias primas aumentan el contenido de esta fase, como puede verse en el clínquer de Cerrillos (Figs. 1 y 2).

La matriz blanca de gran poder reflectante, tiene como característica propia el hecho de ser poco atacada por los ácidos (Figs. 1 a 3, zona *e*; Figs. 6 a 10, la misma zona). Varios investigadores¹⁴ concuerdan en asignarle una composición aproximada que sería de C_4AF variando según la composición de la materia cruda. Se le reconoce por la coloración de las otras fases y por sus propiedades ópticas; un enfriamiento rápido produce gran proporción de esta fase (Fig. 6); en caso que se realice lentamente tiende a ocupar pequeños espacios (Fig. 12), de acuerdo a Bogue¹⁴.

Ciertos granos subestructurales incrustados en C_3S (Figs. 9 y 10, sub-zona *b*) fueron descritos como $\beta - C_2S$ de forma globular blanca²⁵; y se suponen como impurezas precipitadas también dentro de C_3S de forma nodular y laminar onduladas de color negro (Figs. 9 y 10, sub-zonas denominadas *i*).

Las partículas esferoidales o redondas de color negro con tintes blancos, que aparecen como consecuencia de un ataque de agua y alcohol, pertenecen, según afirman varios autores^{13,14,16} a CaO libre, de preferencia incrustada en granos de C_3S o de C_3A (Figs. 1 y 2, zona *a*). Materiales crudos mal preparados, defectos de cocción y de tratamiento, influyen en esta precipitación.

Conclusiones

Las técnicas de ataque para observación microscópica de reflexión descritas en las referencias, nos permiten diferenciar las fases existentes en el clínquer, como asimismo algunas particularidades intergranulares, es decir: estrías, corrosiones, inclusiones, maclas, tipos de borde y fisuras.

REFERENCIAS

1. LE CHATELIER, H. *Experimental researches on constitution of hydraulic mortars*. Mc Graw-Hill, Nueva York (1905). Citado por Bogue¹⁴.
2. TORNEBOHM, A.E. *Tonindustrie Zeitung*, vol. 21 (1897), p. 1148; *Baumaterialienkunde*, vol. 6 (1910-1911), p. 142; *Zement*, vol. 4 (1903), p. 287. Citados por Bogue¹⁴.
3. RANKIN, G.A. Ternary system $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. *American Journal of Science*, vol. 39 n° 1 (1915), p. 79. Citado por Bogue¹⁴.
4. BROWN, L.S. Tricalcium aluminate and microstructure of portland cement clinker. *Proceedings of American Society of Testing Materials*, vol. 37, Part II (1937), pp. 227-305.
5. BROWNMILLER, L.T. Microscopic structure of hydrated portland cement. *Journal of the American Concrete Institute*, vol. 14 (1943), pp. 193-210.
6. INSLEY, W. Structural characteristics of some constituents of portland cement clinker, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 17 (1936), pp. 353-361.
7. INSLEY, H. Nature of the glass in portland cement clinker, *Journal of Research of the*

- National Bureau of Standards*, vol. 25 (1940), pp. 295-300.
8. BATES, P.H. y KLEIN, A.A. Properties of calcium silicates and calcium aluminates occurring in normal portland cement clinker. *Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. 58 (1939), pp. 255-261.
 9. PARKER, T.W. y NURSE, R.W. Microscopic examination of portland cement clinker, *Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. 58 (1939), pp. 255-261.
 10. RADCZEWSKI, O.E. y SCHWIETE, H.E. Quantitative determination of clinker minerals with the polarization microscope *Zement*, vol. 27 (1938), pp. 246-257, 275-280, 287-291. Citado por Insley y Frechette¹³.
 11. TAVASCI, B. Constitution of clinkers of portland cements, *Giornale de Chimica Industriale ed Applicata*, vol. 16 (1934), pp. 538-552. Citado por Insley y Frechette¹³.
 12. WARD, G.W. Effect of heat treatment and cooling rate on microscopic structure of portland cement clinker. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 26 (1941), pp. 49-64.
 13. INSLEY, H. y FRECHETTE, V.D. *Microscopy of ceramics and cements*. Academic Press, Nueva York 1955.
 14. BOGUE, R.H. *La química del cemento portland*. Dossat. Madrid 1952.
 15. LEA, F.M. *The chemistry of cement and concrete*. Edward Arnold, Londres 1952.
 16. ALEGRE, R. y TERRIER, P. La microscopie du clinker. *Revue des Matériaux*, nº 501 (1957), pp. 165-180.
 17. NURSE, R.W. Phase equilibria and constitution of portland cement clinker. *Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement*. National Bureau of Standards. Monograph 43, vol. 1 (1960), pp. 9-37.
 18. ORDWAY, F. Crystal structures of clinker constituents. *Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement*. National Bureau of Standards. Monograph 43, vol. 1 (1960), pp. 39-58.
 19. TOROPOV, N.A. Solid solutions of mineral of portland cement clinkers. *Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement*. National Bureau of Standards, Monograph 43, vol. 1 (1960), pp. 113-128.
 20. CZERNIN, W. *La química del cemento*. Palestra. Madrid 1962.
 21. JEFFERY, *Acta Crystallographica*, vol. 5 (1954), p. 26; *Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement*. Cement and Concrete Association, 1952.
 22. MIDGLEY, H.G. y FLETCHER, N.E. *D.S.I.R. Building Research Station Note D 707*.
 23. NURSE, R.W. *Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement*. Cement and Concrete Association (1954), p. 56.
 24. ROYAK, G.S. *Tsement*, vol. 24, nº 5 (1958), p. 21.
 25. TAYLOR, H.F.W. *The chemistry of cement*. Scotland Academic Press, Londres y Nueva York, 1964.
 26. TAVASCI, B. y CERESETO, A. Structure et broyabilité du clinker du ciment portland. *La Chimica e L'Industria*, vol. 19 (1941). Citado por Alegre y Terrier¹⁶.
 27. CIRILLI y BRISI. Influence du module hydraulique sur la composition de la phase ferritique du clinker de portland. *Industria Italiana del Cemento*, nº 1 (1955). Citado por Alegre y Terrier¹⁶.
 28. TROJER, F. Schlüsse aus mikroskopischen Untersuchungen an Portland-zement-Klinkern. *Zement-Kalk-Gips*, nº 9 (1953).
 29. BROWN, L.S. Tricalcium aluminate and microstructure of portland cement clinker. *Proceedings of the American Society of Testing Materials*, vol. 37 (1937), p. 277.