

# Estructura y propiedades de la alinita y del cemento de alinita (\*)

B. NOUDELMAN, Prof Dr. en Ciencias

M. BIKBAOU, Candidato a Dr. en Ciencias

A. SVENTSITSKI, Candidato a Dr. en Ciencias, Instituto de Investigaciones Científicas y Proyectos de Materiales de Construcción, Tachkent y

V. ILUKHINE, Dr. en Ciencias, Instituto de Cristalografía de la Academia de la U.R.S.S.

7.º Congreso Internacional de la Química de los Cementos. París, 1980; pp. v-169 v-171

Uno de los compuestos más importantes del clínker de cemento obtenido, según la tecnología de baja temperatura ("tecnología de sal"), es la *alinita*, nuevo silicato cálcico que cristaliza en el sistema cúbico. La célula elemental, de parámetros:  $a = 10,471$ ;  $c = 8,614 \text{ \AA}$  contiene nueve átomos independientes: 3 Ca, 1 Si, 4 O y 1 Cl. La fórmula puede representarse como sigue:



La densidad calculada es  $3,10 \text{ g/cm}^3$ , mientras que su valor experimental es  $3,075 \text{ g/cm}^3$ . Por difracción de rayos X se comprobó que existen tres posiciones de cationes de calcio (de gran tamaño), cristalográficamente diferentes con diferencias también en el entorno.

La posición de los átomos de cloro en la estructura cristalina, característica de la *alinita*, es particularmente importante; se encuentran rodeados por ocho átomos de calcio, lo que le confiere determinadas características y propiedades.

El espectro infrarrojo de la *alinita* se interpreta por las vibraciones de valencia y de deformación de los grupos  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  (ver tabla en la pág. siguiente).

A partir de cristales pulverizados se han obtenido espectros ESR de la *alinita* con radioespectrómetro RE-1301, en 3 cm; la irradiación de los cristales del mineral a 298 y 77°K se efectuó en un aparato PXM-20 con una dosis de  $10^{19}$  roentgens. El espectro resultante es diferente al correspondiente a la *alita*.

(\*) La indudable importancia de la "Fabricación de Cemento a Baja Temperatura (Tecnología-NTS)" patentada por los Científicos de la URSS, aconsejan que la Revista MATERIALES DE CONSTRUCCION ofrezca un resumen del trabajo presentado en París, en el 7.º Congreso de la Química de los Cementos, por el Prof. NOUDELMAN y Colaboradores.

El presente resumen y la correspondiente traducción han sido realizados por Olga Fernández-Peña y Tomás Vázquez, del IETCC.

El trabajo original contiene 7 figuras, 2 tablas (reproducidas en este resumen) y 4 referencias bibliográficas, entre las cuales está la siguiente: "Bulletin des découvertes et des inventions (1979), diplôme n.º 210, n.º 22, p. 3 (russe)".

Identificación de las bandas de absorción infrarroja de la alinita

Clasificación de las bandas de absorción (números de onda, en $\text{cm}^{-1}$ )														
Bandas de valencia						Bandas de deformación								
$\text{SiO}_4$			$\text{Al}_2\text{O}_3$			$\text{SiO}_4$		$\text{SiO}_4 (\delta_s)$						
$\nu_{as}$		$\nu_s$	$\nu_{as}$		$\delta_{as}$	$\nu \text{ AlO}_4 (\delta_{as}, \delta_s)$								
936	928	918	837	760	730	560	500	385	370	353	333	324	309	
902	896					430	398	295	281	270	250	231	221	208

La composición química de la *alinita* en el clínker varía, dentro de límites estrechos, en función de la cantidad de elementos que puede llevar: Al, Fe, Mg, Cl y otros contenidos en las materias primas. Cristaliza en el clínker en forma de prismas, de placas hexagonales y de agujas que son frecuentemente restos de cristales desfigurados.

Las dimensiones de los cristales de la *alinita* en diferentes clínkeres pueden variar dentro de límites bastante amplios, desde fracciones hasta cientos de micras. La microscopía óptica permite observar la estructura fina, media y gruesa, en gránulos de clínker de *alinita*. Se observa que la cristalización de este compuesto no es siempre similar; en la superficie de los cristales aparecen en ocasiones maclas polisintéticas. Los estudios del clínker efectuados con microscopía electrónica permiten determinar claramente el tipo de cristalización de la *alinita*. Su índice de refracción tiene un valor  $1,709 \pm 0,001$ . En función de la naturaleza y cantidad de elementos que contiene, puede elevarse hasta 1,714-1,715. Los autores del presente trabajo han realizado estudios sobre solubilidades de elementos que pueden entrar a formar parte de la *alinita policristalina*, con diversas concentraciones de óxidos de Al, Mg, Fe, K, Na, P y de B.

La cocción de la *alinita* con esas mezclas y el análisis de las fases de los productos de cocción a través de la difracción de rayos X, han permitido determinar los límites de solubilidad siguientes (% en peso);  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,5$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,0$ ;  $\text{MgO} = 3,0$ ;  $\text{BaO} = 2,5$ ;  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  menos de 0,5;  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 1$ . Estos valores pueden variar en  $\pm 10 \%$ ; en caso de presencia múltiple de esos elementos puede haber una desviación del valor dado de  $\pm 20 \%$ .

La temperatura de fusión de la *alinita* varía dentro de límites comprendidos entre 1.420-1.490°C, en función de la composición química y de los elementos que contiene. El elevado número de elementos que pueden entrar en la red cristalina del compuesto, unido a la elevada simetría de la estructura y de su "friabilidad", explica las oscilaciones de la temperatura de fusión. El límite superior corresponde a la *alinita* con un mínimo de impurezas.

Los autores han realizado estudios de *alinita* a altas temperaturas lo que es de gran interés para el conocimiento de la química-física del compuesto. Estos estudios los han llevado a cabo por difracción de rayos X. Las variaciones de los valores de las líneas de difracción con el aumento de temperatura, ha permitido confeccionar 4 series principales de líneas de difracción con intensidad variable.

Se ha comprobado la reversibilidad del proceso en caso de recalentamiento o reenfriamiento de la *alinita*, lo que demuestra que las cuatro series corresponden a otras tantas

modificaciones polimórficas: 3 de las series correspondientes a alta temperatura ( $\beta$ ,  $\alpha'$  y  $\alpha$ ) son de simetría cúbica. En el siguiente cuadro se dan los datos de la difracción de rayos X de la *alinita*.

Datos de la difracción de rayos X de las modificaciones de la *alinita*

Alinita a temperatura ambiente ( $\gamma$ )			1.050°C ( $\beta$ )			1.190°C ( $\alpha'$ )			1.190°C ( $\alpha$ )		
Célula tetragonal (centrada en el cuerpo) a = 10,4714 ± 0,0019 Å			Célula cúbica (centrada en las caras) a = 7,865 ± 0,00 Å			Célula cúbica (centrada en el cuerpo) a = 11,82 ± 0,2 Å			Célula cúbica (centrada en las caras) a = 8,060 ± 0,005 Å		
hkl	d	l	hkl	d	l	hkl	d	l	hkl	d	l
031	3,235	22	111	4,54	22	211	4,82	44	111	4,65	22
222	2,808	100	200	3,93	27	222	3,41	2	200	4,03	32
040	2,618	26	220	2,784	100	321	3,154	100	220	2,850	100
141	2,436	9	311	2,370	12	330	2,782	40	311	2,430	9
240	2,342	5	222	2,272	5	420	2,647	18	222	2,326	2
042	2,237	4	400	1,966	38	422	2,414	6	400	2,015	34
033	2,218	10	331	1,802	4	431	2,322	9	331	1,850	7
004	2,154	20	420	1,758	7	440	2,086	9	420	1,802	14
510	2,054	5	422	1,607	23	530	2,026	4	422	1,646	42
341	2,035	5	511	1,512	4	600	1,971	25	511	1,552	6
143	1,903	8	440	1,391	7	611	1,918	2	440	1,425	7
440	1,851	19				620	1,871	9			
350	1,796	2				631	1,743	3			
600	1,745	5				550	1,670	4			
053	1,692	12				552	1,610	4			
352	1,658	12				642	1,580	9			
253	1,610	10									
035	1,545	15									
071	1,474	6									

El clinker de *alinita* utilizado para la producción de cemento contiene, generalmente, del 60 al 70 % de *alinita*. No obstante para el cemento de endurecimiento rápido y para el de alta resistencia inicial, se utiliza clinker hasta con el 80 %. El resto del clinker contiene ortosilicato, aluminatos y ferritos de cloruro de calcio. La proporción de estas fases no tiene unos límites concretos, ya que están condicionados por el tipo de crudos y el destino a que se aplique el cemento.

La elevada actividad en la hidratación de los cementos de *alinita* se explica por las particularidades de su estructura (presencia de átomos de Cl "activos" en la estructura del nuevo silicato y un gran número de defectos en la red cristalina), por la composición de la fase líquida (débil contenido de álcalis, presencia de Cl<sup>-</sup>, concentraciones elevadas de Ca<sup>2+</sup>), por la composición y la estructura de los nuevos compuestos hidratados (formación sobre la superficie de la *alinita* de una envoltura hidratada metaestable, permeable y relativamente bien cristalizada). Estas propiedades logran una hidratación profunda y el endurecimiento de ese tipo de cemento a temperaturas ambientes, e incluso por debajo de cero (hasta - 5°C) y facilidad para el tratamiento térmico y húmedo.

Dado que el clinker de *alinita* posee una alta porosidad y una elevada aptitud a la molienda, es posible intensificar la hidratación y el endurecimiento de los cementos aumen-

tando su finura. Así, por ejemplo, para una superficie específica de cemento portland de  $3.000 \text{ cm}^2/\text{g}$  la del cemento de *alinita* sería de  $4.500 \text{ cm}^2/\text{g}$ , con consumos de energía eléctrica idénticos (aproximadamente  $30 \text{ kW/h}$ ). Hay que destacar que, a diferencia del cemento portland, tal aumento de la superficie específica del cemento de *alinita* no exige una cantidad de agua mayor, sino, por el contrario, menor. Los valores mínimos de la relación agua/cemento son  $0,225$  a  $0,235$  con una superficie específica de  $4.500 \pm 200 \text{ cm}^2/\text{g}$ . El sulfato cálcico añadido en forma de yeso, de fosfoyeso o de boroyeso, es un compuesto necesario, pero sin jugar el papel de retardador de fraguado que realiza en el caso del cemento portland; al contrario: es un acelerador del endurecimiento en el cemento de *alinita*.

El contenido óptimo del yeso en este cemento varía entre límites de  $2$  a  $3,5 \%$  (calculado como  $\text{SO}_3$ ). Con ello se consigue sobrepasar la velocidad de hidratación media de la alita en  $1,5$  a  $2,5$  veces. Hay un endurecimiento rápido del cemento de *alinita* a edades cortas. Además, el endurecimiento del cemento no finaliza con la hidratación de la *alinita*. La explicación que los autores dan a este fenómeno se basa en que los silicatos hidratados primarios, del tipo  $\text{C}_2\text{SH}_2$  recristalizan en silicatos hidratados secundarios CSH. El proceso va seguido: por el de la cristalización del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; por el del aumento del grado de polimerización de los hidrosilicatos; por el de las deformaciones de retracción; por el de la reducción del contenido en agua de cristalización y por el del aumento del contenido en silicatos hidratados. Los autores continúan considerando la posibilidad de formación de hidrosilicatos de cloruro cálcico durante la hidratación y endurecimiento de la *alinita*. El contenido de iones  $\text{Cl}^-$  en el cemento endurecido a edades avanzadas está dentro, generalmente, de los límites del  $0,3$  al  $0,4 \%$ .

La permeabilidad del cemento endurecido es de  $5$  a  $10$  veces menor que la del cemento portland, lo que garantiza —según los autores— una estabilidad alta de los hormigones armados.

La resistencia de los cementos a base de *alinita* es del  $2$  al  $30 \%$  superior a la alcanzada por los cementos portland, a igual dosificación de cemento. Otra gran ventaja que los autores de este trabajo destacan, es el gran aumento de las resistencias de los hormigones tratados al vapor: a los  $28$  días el aumento de resistencias de las probetas tratadas con vapor es del  $15$  al  $25 \%$  superior con respecto a las probetas curadas en condiciones normales. Estos estudios han contribuido a obtener cementos de alta resistencia y hormigones con  $600\text{-}700 \text{ kp/cm}^2$ .

Las CONCLUSIONES que los autores del trabajo resaltan, son en resumen:

La *alinita* es un nuevo silicato tricálcico con cloro en su estructura. Este ion es muy estable al encontrarse rodeado por ocho átomos de Ca, lo que condiciona las características especiales de la *alinita*: formación a  $1.000\text{-}1.100^\circ\text{C}$ , alta simetría de las redes cristalinas de sus modificaciones estructurales, alto grado de solubilidad de elementos modificadores, débil resistencia al molido, alto poder de hidratación, morfología distinta de las formaciones hidratadas. Los autores finalizaron su trabajo diciendo que:

Las cualidades halladas en la *alinita* y cementos a base de este compuesto, permiten considerar a estos conglomerantes como una alternativa al cemento portland tradicional.