los álcalis en la estructura del clinker de cemento portland

J. CALLEJA

Se pone de relieve la influencia de los álcalis en la constitución del clinker, así como en la composición potencial del mismo, según su interacción con otros componentes mayores y menores, y de acuerdo con los sistemas de equilibrio que se establecen en el proceso de fabricación, dependientes de la composición del crudo y de las condiciones de cocción y enfriamiento.

Se estudia experimentalmente la distribución de álcalis en un clinker granulado cocido con fuel-oil en un horno Lepol, y se comparan los resultados con los de otras investigaciones sobre la estructura general del material, anteriormente efectuadas. Se discute la influencia de dicha distribución en la constitución de los gránulos de clinker.

Se incluye una amplia relación bibliográfica de los trabajos más destacados y recientes acerca de la reacción expansiva árido-álcalis en los hormigones.

1. INTRODUCCION (1) (2) (3).

Entre los comúnmente llamados componentes menores del clinker de cemento portland se encuentran los álcalis, es decir, los óxidos sódico y potásico. Su presencia en el clinker se debe a su existencia en las materias primas del crudo, particularmente en las de tipo arcilloso. Otra aportación de álcalis al clinker es la producida por las cenizas del combustible utilizado en la cocción del crudo, cuando se trata de carbón.

No todos los álcalis existentes en el crudo y los aportados a éste por las cenizas del combustible se conservan después en

el clinker, pues una buena parte de ellos se volatiliza en la zona de clinkerización del horno. De esta parte, otra, a su vez, se elimina con los gases de la chimenea, mientras que el resto se reincorpora al crudo en las partes más frías del horno o queda en el polvo separado de los gases de combustión, el cual frecuentemente se vuelve a introducir en el horno mezclado con nuevo crudo (4) (5).

La cantidad de cenizas de carbón que quedan incorporadas al clinker, si bien se puede cifrar por término medio en 2/3 de su totalidad, depende de hecho del tipo de horno, por lo cual también depende del mismo la proporción de álcalis aportados al clinker por dichas cenizas.

La volatilización y eliminación de álcalis, ya procedan de cenizas o ya se encuentren en las materias primas que constituyen el crudo, varía igualmente con la clase de horno y con el tipo de proceso, así como con la naturaleza de los materiales.

La eliminación es distinta para el óxido potásico que para el sódico, por cuanto que el primero es mucho más volátil que el segundo, y por ello se vaporiza a menor temperatura y en mayor proporción.

De acuerdo con estos hechos se suele considerar que la eliminación alcanza de 15-60 % de Na_2O y al 40-80 % de K_2O en

vía seca, y al 10-30% de Na_2O y al 20-50% de K_2O en vía húmeda; en términos más generales, se admiten las cifras de 20 % para el Na_2O y 50 % para el K_2O .

Los hornos más largos, lógicamente retienen mayor proporción de álcalis; tal es el caso de la vía húmeda en comparación con la vía seca.

Cuanto mayor es la temperatura de clinkerización o mayor es el peso del litro de clinker obtenido (ambos factores están directamente relacionados), menor es la cantidad de álcalis que éste contiene.

La eliminación de los mismos es más difícil y, por lo tanto, menor, en los casos en que el crudo contiene sulfatos; entonces es también mayor cantidad de álcalis solubles del clinker (6). La introducción o la presencia de sulfato cálcico en los crudos llega a inhibir la volatilización del óxido potásico.

Los álcalis, si bien son componentes menores del clinker, tienen su importancia, tanto en el proceso de fabricación de éste como en su estructura (7) (8), por lo cual se ha prestado la debida atención al comportamiento de los mismos en el horno (9). En cuanto al proceso, la formación de gránulos a partir del material crudo pulverulento tiene lugar a una cierta temperatura que depende de la cantidad de fase líquida correspondiente a la misma, y de la viscosidad y tensión superficial de dicha fase líquida. En una y otras influye la presencia de óxido sódico, rebajando la temperatura, aumentando la proporción del material fundido y disminuyendo la viscosidad de éste. El óxido potásico, por su mayor volatilidad, ejerce una influencia mucho menor como fundente. Por las mismas razones los álcalis y, en particular, el óxido sódico, actúan como causa de la formación de anillos de crudo en los hornos y del ataque al material refractario de los mismos.

Por lo que se refiere a la estructura del clinker, los álcalis son capaces de formar combinaciones con otros componentes, las cuales, a su vez, dan lugar, con algunos de los constituyentes, a otras especies distintas y a disoluciones sólidas, todo lo cual

se traduce en una modificación de la composición potencial del clinker, en relación con la que resultaría de un cálculo que no tuviese en cuenta los álcalis.

Estos se encuentran en el clinker en proporciones distintas, siendo mayor en general la cantidad de óxido potásico que la de óxido sódico. Se hallan preferentemente combinados con el anhídrido sulfúrico, formando una disolución sólida de sulfato sódico-potásico, cuya composición tiende a ser la correspondiente a la fórmula:

Generalmente sucede así, independientemente de la relación $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, cuando la suma de óxidos sódico y potásico, expresada en moles, es del orden del doble al triple de la cifra correspondiente al SO_3 .

El contenido de éste en el clinker es pequeño (suele oscilar de 0,1 a 0,5 %) y en general insuficiente para fijar la totalidad de álcalis, en forma del sulfato doble con la composición señalada.

El exceso de álcalis puede permanecer en la fase vítrea, si el enfriamiento del clinker es lo bastante rápido. En el caso extremo contrario, es decir, cuando el enfriamiento es suficientemente lento para permitir una cristalización completa, los álcalis forman los compuestos KC_2S_2 y NC_3A_3 ; el primero de ellos no es miscible con la fase líquida. El segundo puede formar disolución sólida con el C_3A y el C_{12}A_7 (intersticial prismático oscuro) e incluso con el C_2S .

También se encuentra en el clinker que contiene álcalis el NC_3A_3 , análogo al KC_3A_3 , pero menos estable que éste, dado el mayor radio iónico del potásico. El NC_3A_3 puede existir en el sistema $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ y fase líquida, para contenidos de hasta 1 % de Na_2O . Como el NC_3A_3 , el KC_3A_3 parece formar parte del intersticial prismático oscuro.

Lo anteriormente expuesto indica que el óxido potásico sustituye a un mol de CaO en cada 12 moles de C_3S , y que el

óxido sódico sustituye a otro mol de CaO en cada tres moles de C_3A .

Por lo tanto, los álcalis del clínker se pueden encontrar en dos formas: como álcalis solubles en forma de sulfatos o de sulfato doble (disolución sólida) con la composición indicada, en la que el óxido potásico participa en mayor proporción que el sódico, y formando combinaciones con los silicatos y aluminatos (el óxido potásico preferentemente con el silicato bicálcico y el óxido sódico con el aluminato tricálcico).

Con más precisión puede indicarse que en el sistema constituido por el clínker de cemento portland, además de los constituyentes principales C_3S — C_2S — C_3A — C_4AF , pueden darse los siguientes:

a) Si hay SO_3 en exceso sobre los álcalis:

b) Si hay álcalis en exceso sobre el SO_3 :

y

b₁) Si hay exceso de K_2O :

b₂) Si hay exceso de Na_2O :

b₃) Si hay exceso de Na_2O y K_2O :

A partir de estos datos existen fórmulas para efectuar el cálculo de la composición potencial del clínker, teniendo en cuenta las correcciones que, debido a los álcalis, es preciso introducir en las fórmulas de Bogue. En este sentido, parece ser que tanto el K_2O como el Na_2O elevan el contenido de C_3S , rebajan el de C_2S y no modifican el de C_4AF ; el K_2O no modifica el contenido de C_3A y el Na_2O lo rebaja.

En cuanto al mecanismo de estas acciones puede aceptarse la siguiente explicación.

En el sistema CaO (C)— Al_2O_3 (A)— SiO_2 (S)— Fe_2O_3 (F)— K_2O (K), la formación del $KC_{23}S_{12}$ puede considerarse que transcurre según la reacción

en la cual se produce cal libre (procedente del C_2S), que puede combinarse con más silicato bicálcico para formar silicato tricálcico. En este sentido, el óxido potásico puede contribuir a elevar el contenido de C_3S y a rebajar el de C_2S .

Por otra parte, el óxido sódico puede reaccionar con el C_3S , descomponiéndolo en C_2S y CaO (procedente del C_3S), lo que contribuye a aumentar la cal libre en clínkeres que proceden de crudos ricos en Na_2O . De hecho, al enfriar en condiciones de equilibrio ciertas composiciones en presencia de óxido sódico, contienen cal libre que no tendrían en ausencia del mismo, ya que éste ensancha el campo del CaO y, en tal sentido, puede contribuir a elevar la cal libre del clínker y el C_2S , disminuyendo el C_3S .

Pero, en otro aspecto, lo más probable es que, como queda indicado, se produzca la reacción

en la que igualmente se produce cal libre que, combinada con el silicato bicálcico, eleva la cifra de silicato tricálcico a expensas de disminuir el contenido de aquél.

Si bien la especie $KC_{23}S_{12}$ es muy similar al C_2S , presenta con relación a ella ciertas características diferenciales. Así, por ejemplo, un contenido de 0,5 % de $KC_{23}S_{12}$ acelera la hidratación de los constituyentes del cemento y particularmente la del propio C_2S . Por otro lado, así como el silicato bicálcico es susceptible de combinarse con cal libre para formar silicato tricálcico, el $KC_{23}S_{12}$ no lo es. A esto último se debe el que, en realidad, la presencia de óxido potásico haga disminuir el contenido máximo posible de C_3S . En efecto, 1 % de K_2O reacciona con 21,9 % de C_2S , para dar 22,3 % de $KC_{23}S_{12}$ y 0,6 % de CaO libre que puede combinarse con 1,9 % de C_2S y formar 2,5 % de C_3S .

De aquí que cada 1 % de K_2O elimine 23,8 % de C_2S , y si el contenido de dicho constituyente en el clinker es igual o menor que 23,8 %, queda sin transformar en C_2S y, por consiguiente, el 0,6 % de cal libre no se combina y permanece como tal.

Es más, suponiendo que no existiera suficiente cantidad de silicato bicálcico para reaccionar con el K_2O , éste se descompondría al silicato tricálcico según la reacción

de la cual se deduce que 1 % de K_2O rebaja en un 29,1 % el contenido máximo posible de C_2S y libera 7,7 % de CaO . La lentitud de la reacción

contribuye también a que la cantidad de cal libre observada sea siempre mayor que la cantidad correspondiente a las condiciones de equilibrio.

La influencia más considerable en la constitución del clinker es, pues, la ejercida por el óxido potásico, y se manifiesta más ostensiblemente en clinker de contenido elevado de cal (abundantes en C_2S). La magnitud de dicha influencia depende

de la cantidad de K_2O disponible para la formación de K_2SO_4 , que depende, a su vez, de la proporción de álcalis remanente en disolución sólida con otros compuestos, la cual es función de las condiciones más o menos próximas a las de equilibrio durante el enfriamiento del clinker.

En el caso extremo ideal de una cristalización completa en condiciones de equilibrio (enfriamiento lentísimo del clinker) existen ecuaciones para el cálculo de la composición potencial en cada uno de los cuatro sistemas posibles antes indicados, en los que participan los álcalis (2). El sistema que se establece en cada caso depende de la relación molar $R_2O_3:SO_3$ en el clinker:

$$r = \frac{0,8500K_2O \% + 1,2915Na_2O \%}{SO_3 \%},$$

de la fracción molar del K_2O en la totalidad de álcalis del clinker:

$$K_c = \frac{0,8500K_2O \%}{r \cdot SO_3 \%}$$

y de la fracción molar del K_2SO_4 en el sulfato doble, K_s , cuyo valor se calcula así:

$$r \leq 1,0$$

$$0 < K_c < \frac{0,75}{r}$$

$$K_s = K_c$$

$$K_s = r \cdot K_c$$

$$r > 1,0$$

$$\frac{0,75}{r} \leq K_c \leq \frac{r-0,25}{r}$$

$$K_s = 0,75$$

$$\frac{r-0,25}{r} < K_c < 1,0$$

$$K_s = 1 - r(1 - K_c)$$

Para $r = 1,0$ puede darse el sistema

con la siguiente composición potencial:

o bien el sistema

con la siguiente composición potencial:

Para $r > 1,0$ puede darse el sistema

con la siguiente composición potencial:

o bien el sistema

con la siguiente composición potencial:

Considerados dentro del cemento portland, los álcalis resultan ser muy nocivos para la integridad de los morteros y hormigones confeccionados con determinados tipos de áridos que se manifiestan reactivos frente a aquéllos, y que dan lugar a expansiones y desintegraciones de los materiales aglomerados. Además de esto, a la parte de álcalis soluble en agua (la que se encuentra en forma de sulfatos) es atribuible la formación de eflorescencias y los fallos de algunos recubrimientos hechos con morteros de cementos con contenido elevado de álcalis. En otro aspecto, hay ocasiones en que el falso fraguado del cemento va ligado a la presencia de álcalis en el mismo, los cuales se carbonatan en atmósfera húmeda; los carbonatos resultantes reaccionan después con el hidróxido cálcico liberado en la hidrólisis de los silicatos, precipitando carbonato cálcico.

El aspecto de la interacción áridos-álcalis, y el de sus efectos sobre el hormigón, ha sido tratado con gran extensión, principalmente por los investigadores norteamericanos, con carácter más o menos general (10 a 37).

También se ha prestado gran atención a la interpretación del mecanismo fisicoquímico que rige este tipo de interacciones (38 a 45), así como a los ensayos más idóneos para ponerlas de manifiesto y valorarlas (46 a 63), y a los métodos analíticos para establecer la cuantía de los álcalis y la proporción de ellos que se encuentran en una u otra forma (64 a 74). Finalmente, en cuanto a medidas preventivas, se ha abordado el problema de corregir la expansión debida a la acción entre los áridos reactivos y los álcalis del cemento (74 a 81).

2. PARTE EXPERIMENTAL.

Se ha estudiado la distribución de álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), por separado y en conjunto, en un clinker de cemento portland. Para ello se utilizó un material gra-

nulado, obtenido por cocción con fuel-oil en un horno de tipo Lepol. Se eligió el clinker de este tipo de horno porque, dadas las características del mismo, el crudo de alimentación entra en él ya granulado a un tamaño bastante uniforme. En tales condiciones los gránulos mantienen su individualidad desde que entran en la parrilla hasta que salen clinkerizados, sin que prácticamente tenga lugar ninguna interacción mutua durante su paso por el horno.

En cuanto al combustible empleado para la clinkerización, el fuel-oil tiene la ventaja de no aportar cenizas que, incorporándose al crudo o, en el caso presente, formando un recubrimiento sobre los gránulos, pudieran falsear los resultados y la interpretación de los mismos.

El objeto perseguido fué determinar la variación del contenido de óxido sódico y óxido potásico en zonas concéntricas de los gránulos, desde la periferia hasta el núcleo, es decir, a lo largo de un radio. Se pretendió con ello completar estudios ya realizados y ampliar resultados anteriormente obtenidos acerca de la distribución heterogénea de la cal libre en el granulado de clinker (82), y en relación con la estructura general de éste, en cuanto al reparto de componentes ácidos y básicos, así como de fases y constituyentes mineralógicos en las distintas zonas de los gránulos (83) (84) (85).

2.1. Preparación de las muestras.

Para la separación de las distintas zonas de los gránulos se utilizó el procedimiento mecánico que se describe a continuación.

Se comenzó por seleccionar gránulos de un mismo tamaño, para lo cual se cribaron varios kilogramos de clinker granulado, empleando, sucesivamente, dos cribas de 1,25 cm y 1,50 cm de luz de malla (cuadrada). Se desechó la fracción que quedó sobre la primera y la que pasó a través de la segunda, quedando como válida la fracción comprendida entre ambos tamaños.

De ésta se eligieron, a continuación, los gránulos sensiblemente más esféricos, de los cuales, a su vez, se tomaron, al azar, 50.

De momento, cada uno de estos gránulos se consideró individualmente como un elipsoide y, mediante un calibre, se midieron los tres hipotéticos ejes del mismo.

Estos no resultaron en ningún caso muy distintos entre sí, y por ello, y con objeto de asimilar los nódulos a esferas, se halló la media aritmética de los tres valores correspondientes a cada gránulo. Tampoco las medias así calculadas difirieron mucho unas de otras, dada la selección previa, por lo cual se halló nuevamente la media de todas ellas, considerando el valor resultante como diámetro medio de los nódulos, supuestos éstos esféricos. El valor obtenido fué de 1,37 cm, es decir, a los gránulos se les asignó un radio esférico de 0,685 centímetros.

Los 50 nódulos, cuyo peso global fué inicialmente de 201,1 gramos, se introdujeron en el vaso de hierro de un molino vibratorio, en ausencia de elementos molidores, a fin de que el frotamiento de unos gránulos contra otros, resultante de la vibración, produjese su desgaste.

De tiempo en tiempo se abría el vaso y se extraía el polvo producido, el cual, en cada caso, constituyó la muestra correspondiente. En los casos en que resultaba partido algún gránulo, se eliminaban los trozos, los cuales no se volvían a introducir en el vaso en la siguiente operación, recogiendo sólo el polvo fino que pasaba por un tamiz de 4.900 mallas/cm² y considerándose el residuo sobre el tamiz, cuando lo había, con material procedente de fractura de gránulos y no de desgaste.

Con esta hipótesis el polvo extraído en cada operación, correspondiente, por lo tanto, a cada muestra, se supone procedente de todos los nódulos en la misma proporción, es decir, se admite que éstos se desgasten sensiblemente por igual, sin que ninguno sufra un desgaste desproporcionado con relación al de los demás.

Se adoptó el criterio de considerar como periferia o corteza de los mismos la zona externa, con un peso de material equivalente a los 3/4 del peso total del gránulo, o, lo que es lo mismo, con un espesor equivalente a 1/3 del radio medio, y como núcleo la parte interna, con un peso equivalente al cuarto restante del peso del gránulo, es decir, con un espesor igual a los 2/3 restantes del radio.

Así, pues, los desgastes sucesivos de los gránulos se prolongaron hasta que el total del polvo extraído por nódulo fué aproximadamente de 3 gramos, dado que el peso medio de un gránulo fué de 4 gramos (201,1:50), teniendo en cuenta los eliminados por rotura. Finalmente, se trituraron, en su totalidad, los gránulos restantes.

El cuadro 1 da idea de los resultados obtenidos con este procedimiento operato-

rio. Las cifras de la columna 2 indican el número de nódulos que se tratan en cada operación sucesiva de desgaste; las de la 3, el peso correspondiente a dichos nódulos; las de la 4, el número de nódulos que aparecen rotos al final de cada operación, y que no intervienen ya en la siguiente; las de la 5, el peso de dichos nódulos (incluido el del residuo que deja la muestra obtenida sobre un tamiz de 4.900 mallas/cm²); las de la 6, el polvo extraído en cada operación (que pasa siempre, en su totalidad, por el tamiz de 4.900 mallas/cm², salvo cuando hay rotura de gránulos), y que constituye cada una de las muestras; las de la 7, el polvo extraído de cada gránulo, en cada operación aislada, y, finalmente, las de la 8, el polvo total extraído de cada gránulo en las sucesivas operaciones, considerando acumulado el de todas las anteriores.

CUADRO 1

1 Muestra nám.	2 Número de nódulos	3 Peso de los nódulos (gramos)	4 Número de nódulos rotos	5 Peso de los nódulos rotos (gramos)	6 Polvo extraído (gramos)	7 Polvo extraído por nódulo (gramos)	8 Polvo total extraído por nódulo (gramos)
1	50	201,10	0	—	7,0348	0,1407	0,1407
2	50	194,06	0	—	7,2340	0,1447	0,2854
3	50	186,83	0	—	6,6086	0,1322	0,4176
4	50	180,22	0	—	4,5153	0,0903	0,5079
5	50	175,71	1	3,53	4,7839	0,0957	0,6036
6	49	167,40	0	—	4,5972	0,0938	0,6974
7	49	162,80	0	—	4,5991	0,0939	0,7913
8	49	158,20	0	—	5,2530	0,1072	0,8985
9	49	152,94	1	3,14	4,8772	0,0995	0,9980
10	48	144,93	3	9,15	4,7018	0,0980	1,0960
11	45	131,10	0	—	4,5404	0,1009	1,1969
12	45	126,53	1	2,85	4,9502	0,1100	1,3069
13	44	118,73	0	—	6,0952	0,1385	1,4454
14	44	112,64	2	5,18	11,3014	0,2569	1,7023
15	42	96,20	0	—	9,4519	0,2250	1,9273
16	42	86,71	4	8,44	4,8915	0,1165	2,0438
17	38	73,40	6	12,00	6,3470	0,1670	2,2108
18	32	55,03	8	14,64	5,4030	0,1668	2,3796
19	24	35,00	2	3,32	5,0986	0,2124	2,5920
20	22	26,60	1	1,15	4,1221	0,1874	2,7794
21	21	21,30	0	—	3,0305	0,1443	2,9237
22	21	18,30	21	—	18,2633	0,8697	3,7934

Como puede apreciarse, se prolongó el desgaste hasta obtener la muestra 21 de aproximadamente 3 g (2,9237 g), equivalente a los 3/4 del peso total de un nódulo, que es de unos 4 g (201,1:50; $4/3 \cdot \pi \cdot 0,685^3 \cdot 3$; siendo: 201,1 g el peso total de los 50 gránulos, 0,685 cm el radio esférico medio de cada uno y 3 la densidad real aproximada del clinker).

Así, pues, las distintas muestras 1 a 21 inclusive, corresponden a capas sucesivas de los gránulos, las cuales, por fijar ideas, se consideran como corticales, mientras que la 22 corresponde a la zona interna o núcleo de aquéllos.

2.2. Cálculo del espesor de las capas separadas.

A partir de las cifras de polvo total extraído de cada gránulo (columna 8 del cuadro 1) se calcularon los espesores de las zonas separadas por desgaste en cada

operación, de la forma siguiente: si es r_n ($n = 1, 2 \dots 21$) el radio medio de los gránulos al cabo de la n -ésima operación, la disminución media del volumen de los gránulos al final de la misma será:

$$\frac{4}{3} \pi (0,685^3 - r_n^3),$$

siendo 0,685 el radio medio inicial de los gránulos. Este volumen corresponde al del polvo total P_n extraído al cabo de la n -ésima operación de desgaste (cifras de la columna 8 del cuadro 1), y considerando igual a 3 el peso específico real del clinker, se tiene

$$\frac{4}{3} \pi (0,685^3 - r_n^3) = \frac{P_n}{3},$$

de donde se deduce el valor de r_n :

$$r_n = \sqrt[3]{\frac{4,037 - P_n}{12,56}}$$

CUADRO 2

1 Muestra núm.	2 r_n ($n=1, 2, \dots, 21$) (cm)	3 E_n ($n=1, 2, \dots, 21$) (cm)	4 e_n ($n=1, 2, \dots, 21$) (cm)
	$r_0 = 0,685$	$E_0 = 0$	$e_0 = 0$
1	$r_1 = 0,676$	$E_1 = 0,009$	$e_1 = 0,009$
2	$r_2 = 0,668$	$E_2 = 0,017$	$e_2 = 0,008$
3	$r_3 = 0,661$	$E_3 = 0,024$	$e_3 = 0,007$
4	$r_4 = 0,655$	$E_4 = 0,030$	$e_4 = 0,006$
5	$r_5 = 0,649$	$E_5 = 0,036$	$e_5 = 0,006$
6	$r_6 = 0,644$	$E_6 = 0,041$	$e_6 = 0,005$
7	$r_7 = 0,637$	$E_7 = 0,048$	$e_7 = 0,007$
8	$r_8 = 0,630$	$E_8 = 0,055$	$e_8 = 0,007$
9	$r_9 = 0,624$	$E_9 = 0,061$	$e_9 = 0,006$
10	$r_{10} = 0,616$	$E_{10} = 0,069$	$e_{10} = 0,008$
11	$r_{11} = 0,610$	$E_{11} = 0,074$	$e_{11} = 0,005$
12	$r_{12} = 0,601$	$E_{12} = 0,084$	$e_{12} = 0,010$
13	$r_{13} = 0,591$	$E_{13} = 0,094$	$e_{13} = 0,010$
14	$r_{14} = 0,571$	$E_{14} = 0,114$	$e_{14} = 0,020$
15	$r_{15} = 0,552$	$E_{15} = 0,133$	$e_{15} = 0,019$
16	$r_{16} = 0,542$	$E_{16} = 0,143$	$e_{16} = 0,010$
17	$r_{17} = 0,526$	$E_{17} = 0,159$	$e_{17} = 0,016$
18	$r_{18} = 0,509$	$E_{18} = 0,176$	$e_{18} = 0,017$
19	$r_{19} = 0,486$	$E_{19} = 0,199$	$e_{19} = 0,023$
20	$r_{20} = 0,464$	$E_{20} = 0,221$	$e_{20} = 0,022$
21	$r_{21} = 0,446$	$E_{21} = 0,239$	$e_{21} = 0,018$
22	—	—	—

Sustituyendo P_n por los distintos valores del cuadro 1 se obtienen los radios medios r_n resultantes para los gránulos al cabo de cada operación, los cuales se indican en la columna 2 del cuadro 2. Por diferencia entre estos radios r_n y $r_o = 0,685$ se obtienen los espesores E_n totales de las zonas separadas por desgaste hasta la n -ésima operación (columna 3 del cuadro 2). Estos espesores son, por lo tanto, "acumulados", como corresponde a los valores de P_n , que son también cantidades de polvo extraídas "acumuladas". Por diferencia entre cada dos valores sucesivos de E_n se obtienen los espesores medios e_n correspondientes a las zonas separadas por desgaste en cada operación aislada (columna 4 del cuadro 2).

Como puede apreciarse, el espesor medio total desgastado en los gránulos fué de 0,239 cm, lo que supone aproximadamente $1/3$ del radio medio inicial de los gránulos ($0,685:3 = 0,228$), parte que, convencionalmente, se considera como corteza; el resto, 0,446 cm, supone los dos tercios restantes (0,456), y la parte correspondiente (muestra 22) se considera como núcleo.

2.3. Análisis de las muestras.

En cada una de las 22 muestras obtenidas se determinó el contenido de álcalis, óxidos sódico y potásico, por separado.

Se empleó para ello un fotómetro de llama tipo Lange, modelo 5, con filtros para la determinación selectiva de sodio o de potasio. Se siguió en líneas generales el método operatorio descrito por la correspondiente norma norteamericana (86) si bien se utilizó como combustible gas del alumbrado.

El calibrado previo del aparato para el trazado de la curva intensidad-concentración se hizo mediante disoluciones patrón de concentraciones de sodio y potasio conocidas, con un contenido de calcio muy aproximado al del problema, dado que en éste forzosamente se han de en-

contrar los cationes alcalinos en presencia de otros, entre los cuales el calcio es el más abundante. Se da, además, la circunstancia de que la línea espectral Ca I 586 $m\mu$ es muy próxima a la Na 589 $m\mu$, por lo que se produce siempre una interferencia que, en este caso, se soslaya recurriendo al arbitrio señalado.

En cuanto a la influencia del silicio —componente del clinker que sigue en orden de abundancia al calcio—, ensayos llevados a cabo eliminando la sílice en el problema, y también sin eliminarla, parecen demostrar que tan sólo tiene una influencia de cierta magnitud en los resultados relativos al sodio, cuando el contenido de éste en el clinker es muy pequeño, en cuyo caso procede eliminar la sílice (87).

El aluminio, el hierro y el magnesio que contiene el clinker, en las proporciones usuales en que se encuentran en éste, no parecen interferir las radiaciones del sodio, potasio y calcio; si bien el aluminio, en proporciones mayores, deprime la radiación del calcio. En todo caso, puede eliminarse el efecto de esta acción depresora operando como en el caso del calcio, es decir, haciendo que la disolución patrón contenga aluminio en análoga proporción a la que contiene normalmente el clinker.

Las disoluciones de reserva de sodio y potasio, así como la de calcio, y las disoluciones patrón obtenidas a partir de ellas, se prepararon siguiendo las prescripciones del método preconizado por las normas A. S. T. M. (86).

El calibrado del fotómetro se hizo observando las instrucciones propias del aparato, y se trazaron las correspondientes curvas en las que cada división del eje de abscisas representaba un 0,01 % de metal alcalino en forma de óxido; en ordenadas se representaron divisiones de la escala del galvanómetro.

El ataque y disolución por ácido clorhídrico de cada una de las muestras 1 a 22 (columna 6 del cuadro 1), así como la determinación del óxido sódico y potásico

en ellas, utilizando en cada caso el filtro correspondiente a cada catión, se efectuó igualmente según la norma norteamericana (86) (88).

Con objeto de obtener datos para efectuar los cálculos que se detallan en el

apartado 4, se hizo el análisis completo de algunas de las muestras (las 2, 4, 5, 7, 12, 13, 14, 19 y 22) siguiendo las prescripciones de la correspondiente norma A. S. T. M. para cemento. Los análisis se llevaron a cabo sobre las muestras calcinadas.

(Continuará.)

ABON

REFRACTARIO
RESISTENTE A
ALTAS
TEMPERATURAS

GRES
DE ALTA CALIDAD.
PARA INDUSTRIAS
QUÍMICAS

TUBERIA
DE GRES,
INATACABLE
A LOS ÁCIDOS

CUCURNY
CALLE PRINCESA, 58 Y 61
BARCELONA

REGISTRO DE MARCA EN ESPAÑA