

## la influencia de las variaciones de estructura en la fase vítrea del clinker de cemento portland blanco sobre su contenido en blanco

I. F. PONOMAREW, A. N. GRATSCHJAN y A. P. KALASCHNIKOW  
*Silikattechnik, 18, n.º 6, junio 1967, págs. 186-88*

Al fabricar cemento portland blanco, una de las características de calidad más importante, además de la resistencia, es el contenido en blanco del clinker correspondiente. Muchos científicos ya se han ocupado de la dependencia del contenido en blanco de distintos factores tales como por ejemplo la composición de las materias primas, el carácter de las adiciones coloreadas, la composición mineralógica del clinker, el procedimiento de cocción y enfriamiento, etc.

Hasta ahora, sin embargo, no disponemos de literatura acerca de la influencia de la fase vítrea del clinker; parece que todavía no se ha prestado mucha atención a la importancia de esta variable. En la industria del vidrio se sabe que con mezclas de la misma composición pueden fabricarse productos con estructuras y características fisicoquímicas diferentes, si se cambian los métodos de fusión y enfriamiento. Es probable que las calidades del clinker en su fase vítrea puedan variarse considerablemente, cuando se acomodan en correspondencia la tecnología y la marcha del calor. De esta circunstancia es posible que resulten efectos sobre el contenido en blanco del clinker.

Los autores examinaron un vidrio con la composición de la fase vítrea de un clinker de cemento blanco. De este estudio se quería deducir la influencia de diferentes condiciones de enfriamiento sobre la fase vítrea y sobre el contenido en blanco del clinker. Es obvia la actualidad de esta finalidad, sobre todo, respecto a los nuevos métodos que empiezan a introducirse para el blanqueo del clinker en la tecnología de cemento. Estos métodos se basan en la aplicación de diversos medios de enfriamiento (2) y (5).

Para la fabricación del vidrio se hizo una mezcla de materiales químicamente puros (1), en la siguiente proporción:

SiO <sub>2</sub>	.....	6,2 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	22,1 %
CaCO <sub>3</sub>	.....	70,3 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	1,4 %.

Se hizo la fusión en una navecilla de platino colocada en un horno tubular de sílita a 1.400°C. La fusión duró 30 minutos. A continuación se enfrió el magma fundido en el horno 1 minuto en una atmósfera de gas y después se vertió en un baño de agua. Como gases de enfriamiento se emplearon el aire, nitrógeno, hidrógeno y gas natural para lograr una atmósfera oxidante, neutra o reductora, respectivamente. La fuerte refrigeración del magma en el agua sirvió para fijar la estructura del vidrio que se había formado bajo la influencia del medio gaseoso respectivo.

Los vidrios obtenidos ("vidrios de clínker") se molieron en un mortero de ágata de tal manera que tuvieran la misma superficie específica, y más tarde se determinó la extensión de su reflexión difusa respectiva. En la tabla I se comparan estos resultados con los contenidos en blanco de los clínkeres que se habían enfriado en condiciones similares. De esto se deduce que los cambios de reflexión son de la misma naturaleza en función del medio refrigerante elegido. Por lo visto, los cambios que se producen bajo los efectos de los diferentes medios de enfriamiento en la fase líquida del clínker tienen una influencia esencial sobre el contenido en blanco.

TABLA I  
*Reflexión difusa en función del medio refrigerante*

Núm.	gas de enfriamiento	reflexión difusa en comparación con BaSO <sub>4</sub> (%)	
		vidrio del clínker	clínker
1	aire	81,4	80,5
2	nitrógeno	83,3	85,6
3	hidrógeno	85,2	89,0
4	gas natural	85,6	90,3

Para poder estudiar los cambios, las muestras de los vidrios de clínker se sometieron a una serie de exámenes fisicoquímicos.

El estudio con rayos X mostró que la naturaleza del medio refrigerante no tiene una influencia importante sobre la cristalización del clínker fundido. Todas las radiografías mostraban máximos de difracción bien visibles, que son característicos para C<sub>3</sub>A y β-C<sub>2</sub>S; la cantidad y la intensidad de estos máximos son idénticas. O sea, que la forma de enfriamiento no tiene efecto en los silicatos y aluminatos del vidrio de clínker. Al parecer, se producen cambios decisivos en el componente vítreo con hierro. Esta opinión se confirma por los resultados de los exámenes espectrofotométricos, que se muestran en la figura 1. Aquí se observa que la absorción en la parte del espectro de baja longitud de onda se reduce a medida que aumenta la actividad reductora del medio de enfriamiento. Tal disminución de la absorción no puede alcanzarse por cambios insignificantes en el contenido de Fe<sup>3+</sup> del vidrio (tabla II).

Fig. 1.—Líneas espectrales del vidrio de clínker, en los diversos medios de enfriamiento:  
 1. Enfriamiento en un medio oxidante.  
 2. Enfriamiento en un medio neutro.  
 3. Enfriamiento en hidrógeno.  
 4. Enfriamiento en gas natural.

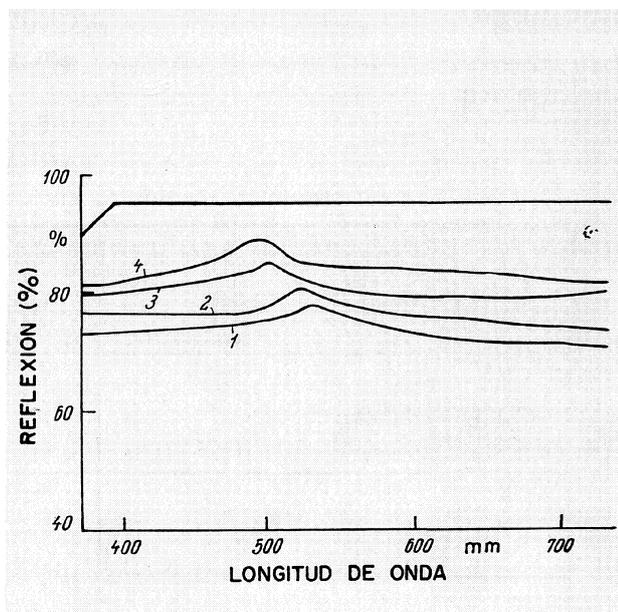


TABLA II

*Contenido de hierro en función del medio refrigerante*

Núm.	gas de enfriamiento	contenido total de hierro (%)	contenido de FeO (%)
1	aire	1,40	—
2	nitrógeno	1,41	0,02
3	hidrógeno	1,40	0,17
4	gas convertido	1,40	0,22

Parece obvio que tenga una importancia decisiva otro factor, el del estado de coordinación de los iones  $Fe^{3+}$ . Es opinión de los autores que la disminución en la capacidad de absorción que se observa en la zona de baja longitud de onda está en relación con un aumento de coordinación de los iones  $Fe^{3+}$ . Por otro lado, una comparación de la absorción de vidrios en la zona del espectro de onda larga con los resultados de una determinación del contenido de  $Fe^{2+}$  muestra una dependencia inversa. Este hecho, que a primera vista parece contradictorio, puede explicarse fácilmente partiendo de que los iones  $Fe^{2+}$  acumulados en el vidrio a medida que aumenta la actividad de reducción del medio refrigerante, están fijados en una coordinación más elevada. La elevación de la coordinación provoca una polarización más débil de las nubes de electrones de los iones  $Fe^{2+}$ , con lo cual disminuye su capacidad de absorción.

TABLA III  
*Susceptibilidad magnética en función del medio refrigerante*

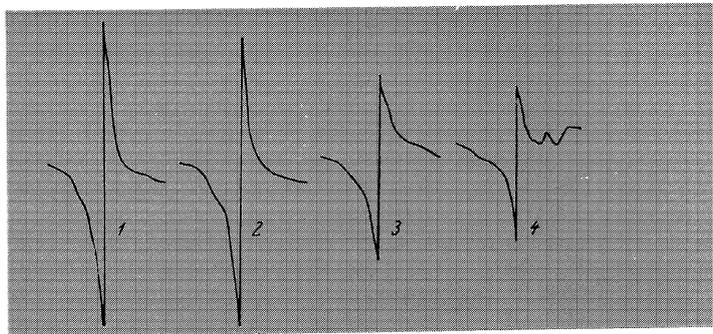
Núm.	gas de enfriamiento	susceptibilidad magnética de los vidrios del clínker $\chi \cdot 10^{-6}$
1	aire	2,57
2	nitrógeno	2,79
3	hidrógeno	3,16
4	gas convertido	3,43

Esta opinión está en concordancia con los resultados de los exámenes magneto-químicos que figuran en la tabla III. Como se desprende de ésta, la susceptibilidad magnética de los vidrios de clínker crece al aumentar la actividad reductora del medio de enfriamiento. De la misma manera crece también el contenido de  $\text{Fe}^{2+}$  de los vidrios (véase tabla II). Como el momento magnético teórico del ion  $\text{Fe}^{2+}$ , en el supuesto de “congelación” del movimiento orbital de los electrones, es de  $4,90 \beta$  ( $\beta =$  magnetón de Bohr = valor mínimo del momento magnético) y el momento del ion  $\text{Fe}^{3+}$  es de  $5,92 \beta$ , resultaría de todo esto que, al aumentar la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en el vidrio, el momento magnético resultante tendría que ser más reducido y la susceptibilidad magnética del vidrio tendría que disminuir. Los autores, sin embargo, observaban el proceso inverso. Por lo visto, se produce una neutralización parcial de la “congelación” del movimiento orbital, es decir, aumenta los grados de ionización de la fijación de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  con los iones que le rodean. Esta suposición coincide bien con el aumento del número de coordinación de los iones  $\text{Fe}^{2+}$ . Los autores consiguieron pruebas fehacientes de la modificación del número de coordinación de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en los vidrios de clínker en función del carácter del medio refrigerante por el análisis de los espectros EPR de estos vidrios (fig. 2). Los espectros EPR se tomaron a temperatura ambiente. La fuerza del campo magnético era de 2.387 A/cm, la frecuencia de oscilación de 9.330 MHz. Como el ion  $\text{Fe}^{2+}$  por encima de los 77°K no emite señales, la línea de resonancia observada se debe a los iones  $\text{Fe}^{3+}$ . El valor del factor G para esta línea es 4,26. Esto indica la presencia de iones  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación cuádruple (3) y (4). Al aumentar la actividad de reducción del medio refrigerante, disminuye la intensidad del pico de resonancia, es decir, se reduce el contenido en vidrio de hierro de coordinación cuádruple. Parece que parte de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  cambia su situación y adquiere posiciones octaédricas.

En los vidrios que se enfriaron con nitrógeno e hidrógeno, el contenido de estas formas del hierro todavía no es suficiente para poder aparecer en el espectro. Sin embargo, en el espectro de un vidrio que fue refrigerado con gas natural ya aparece un máximo adicional con un factor G de 2,0 que deja suponer la existencia de hierro con coordinación séxtuple (4). La anchura relativamente grande de este máximo se explica por una reacción de intercambio entre complejos paramagnéticos vecinos [ $\text{FeO}_4$ ] y [ $\text{FeO}_6$ ].

Resumiendo los resultados de las investigaciones realizadas se llega a la siguiente conclusión: al enfriar la fase líquida del clínker en el vidrio producido se realizan cambios estructurales que dependen del medio refrigerante. Estos se deben a cambios en el estado de coordinación de los iones de hierro que colorean el vidrio. Un aumento de la actividad reductora del medio refrigerante favorece el aumento del número medio de coordinación de los iones de hierro. El carácter fisicoquímico de los cambios en la coordinación de los iones Fe en la estructura del vidrio de clínker se presenta de la siguiente manera (5): al formarse la fase líquida del clínker, los iones de hierro que pasan a ella crean complejos de coordinación cuádruple con el oxígeno y junto con los tetraedros de silicio-oxígeno y aluminio-oxígeno establecen la estructura de red del vidrio. Al refrigerarse el magma en medios oxidantes y neutros, no cambia esta situación de los iones de hierro; más tarde se fija por una fuerte refrigeración en agua.

Fig. 2.—Espectro EPR del vidrio de clínker en los diversos medios de enfriamiento:  
 1. Enfriamiento en un medio oxidante.  
 2. Enfriamiento en un medio neutro.  
 3. Enfriamiento en hidrógeno.  
 4. Enfriamiento en gas natural.



Al refrigerar el magma en atmósferas reductoras, una particularidad notable es la existencia de agua, que se forma a medida que se reduce el óxido de hierro. El agua se difunde en el magma del clínker, con lo cual los hidroxiliones destruyen la ligazón continua de los tetraedros de la estructura con la formación de agregados individuales. Es obvio que la ligazón se destruirá en primer lugar donde es más débil, es decir, con preferencia en los complejos de  $[\text{FeO}_4]$ . Esto conduce a la aparición de iones de hierro libre en el magma. Resultan libres, sin embargo, sólo cuando se destruyen sus uniones con el oxígeno. Inmediatamente después ocupan un lugar en la estructura del vidrio en correspondencia con la situación surgida. Como no existen iones oxígeno libres en el magma (todos están distribuidos entre los formadores de vidrio  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ ), los iones de hierro no pueden formar de nuevo grupos  $[\text{FeO}_4]$ .

Queda como única posibilidad el desplazamiento en el espacio entre los nudos de la estructura de la red del vidrio, donde se encuentran rodeados por 6 iones oxígeno. En esta posición, también se fijan cuando se produce una refrigeración fuerte en agua. El resultado práctico de este proceso es el aumento de la reflexión difusa del vidrio. Por eso se aumenta la reflexión total del clínker, es decir, su contenido en blanco.

## bibliografía

- (1) TOROPOW, N. A.: "Zementchemie" (russ.). Promstroisdat, 1956.
- (2) GRATSCHJAN, A. N.; KALASCHNIKOW, A. P., y PONOMAREW, I. F.: Aufsatzsammlung "Technologie der Weiss-und Buntzemente" (russ.). Rostidat, 1965, S. 123-135
- (3) PONOMAREW, I. F.; GRATSCHJAN, A. N., y SUBECHIN, A. P.: Silikattechnik 17 (1966) 1, S. 12-13.
- (4) KARAPETJAN, G. O.; ZECHOMSKI, W. A., y JUDIN, D. M.: FTT 5 (1963) Nr. 2.
- (5) KALASCHNIKOW, A. P.: "Untersuchung des Einflusses verschiedener Medien bei der Abkühlung von Zementklinker auf die Struktur und die Eigenschaften seiner eisenhaltigen Phase" (russ.). Dissertation. Nowostcherkassk 1965.