

consideraciones sobre el cálculo de la composición potencial de los conglomerantes hidráulicos

J. CALLEJA
Dr. en Ciencias Químicas

resumen

Se trata, en el presente trabajo, el tema de la «composición potencial» del clinker y del cemento Portland, así como el del «cálculo potencial» para determinarla, desde el punto de vista del campo de aplicación de ambos y, en consecuencia, también de sus limitaciones.

Se establece que cálculo y composición «potenciales» no tienen justificación si no es en el caso del clinker o del cemento Portland, y ello con determinadas reservas y condiciones, siendo la principal la de considerar como cemento Portland la mezcla exclusiva de clinker Portland y yeso puro en las proporciones habituales.

En consecuencia, ni la «composición potencial» tiene sentido, ni el cálculo de la misma es aplicable a otros tipos cualesquiera de conglomerantes, tales como cementos de adición o con adiciones, cementos siderúrgicos, puzolánicos, naturales o aluminosos. En todo caso, el «cálculo potencial» sería aplicable a la parte alícuota de clinker Portland en los conglomerantes que lo contuviesen, a condición de disponer de los datos precisos para dicho cálculo, lo cual prácticamente nunca sucede.

La aplicación indebida del cálculo a ultranza conduce, por supuesto, a resultados siempre erróneos y las más de las veces absurdos, siendo más peligrosos los casos en que dichos resultados aparecen revestidos de una falsa verosimilitud. Los ejemplos numéricos planteados, resueltos y discutidos lo ponen bien de manifiesto.

prólogo

Varios y diferentes pueden ser los móviles que induzcan a hacer una publicación del tipo de la presente, pero, en todo caso, no es la finalidad instructiva la menos importante, sobre todo cuando la necesidad de satisfacer dicha finalidad se deja sentir. Si de la inadecuada aplicación de unos principios y de unas bases de cálculo se obtienen resultados erróneos y desorientadores, y éstos pueden redundar en perjuicios o, cuando menos, en dificultades técnicas o económicas, la evitación de tales perjuicios y de tales dificultades constituyen ciertamente un móvil no desdeñable. Si los resultados de un cálculo han de servir de base para una interpretación de índole tecnológica, con posibles repercusiones económicas o de responsabilidad, interesa al máximo que tal interpretación sea correcta, para lo cual es preciso que el cálculo y sus resultados, en los que aquélla se apoya, sean los idóneos. El logro de esto es otro incentivo de peso en pro de una tal publicación.

Claro está que puede decirse con toda razón que, una vez probado con rigor que un problema dado no admite una solución determinada, huelgan todas las disquisiciones en torno al tema. Y puede añadirse que semejante prueba precisa de pocos argumentos y éstos ocupan poco espacio escrito. Esto es rigurosamente cierto siempre, y en particular, cuando aquellos a quienes se trata de convencer con tal tesis hablan y entienden el lenguaje en el que los argumentos se exponen. Pero éste, naturalmente, no suele ser el caso general, ni siquiera lo bastante frecuente como para ceñirse a él; no se puede pretender un dominio absoluto de la Ciencia y de la Técnica, ni siquiera en campos restringidos de ambas. Entonces es preciso ser más explícito y no limitarse a decir: «esto no se puede hacer», probándolo, eso sí, con argumentos válidos aunque sutiles; es menester añadir: «y si a pesar de todo, por las causas que sean se hace, lo que sucede es esto y lo otro», con las consecuencias que sean de cada caso. Es evidente que esto puede y debe hacerse, y se entiende que la mejor manera de hacerlo es con ejemplos prácticos y soluciones numéricas.

El cálculo de la «composición potencial» es un instrumento de múltiples y valiosas aplicaciones que permite, bien sea dosificar un crudo para obtener un clínker de una composición, de una constitución y de unas características fisicoquímicas prefijadas, o bien establecer las que corresponden a un clínker dado, o bien situar a un cemento dentro o fuera de un cierto requisito de una determinada Norma. Por otra parte, una vez que se maneja con soltura, es tan cómodo y sencillo, que invita a abusar de él; y es ahí ciertamente donde está el peligro. No basta con manejarlo a ciegas, sino que es preciso conocer sus variantes y, sobre todo, sus limitaciones, y ello exige asomarse, cuando menos, a sus principios y fundamentos. Las innegables ventajas que indudablemente se derivan de su adecuada aplicación, se convierten en graves inconvenientes cuando el uso que de él se hace es incorrecto.

Por lo expuesto se comprende cuál es la intención del presente trabajo, se repite una vez más que superfluo o superabundante para el fisicoquímico del cemento: proporcionar una visión clara y fundamentada por una parte, y sin teorizar en absoluto sobre la doctrina de los equilibrios químicos, por otra, acerca de las modalidades principales del «cálculo potencial», de su campo de aplicación y de sus limitaciones, haciendo destacar estos tres aspectos a base de ejemplos numéricos prácticos, planteados, resueltos y discutidos. Va dirigido pues, con la mejor intención y el mayor deseo de ayuda, a los técnicos de la fabricación y del empleo del cemento que no son precisamente especialistas en la Físicoquímica de este material.

0 antecedentes

En el «Resumen y Comentarios» a los IV Coloquios de Directores y Técnicos de Fábricas de Cemento, que como Coordinador y Ponente General de los mismos tuvo ocasión de hacer en su día el autor de este trabajo (1), se puso en evidencia un cierto confucionismo en cuanto al campo de aplicación, a la interpretación y al valor práctico del cálculo de la llamada «composición potencial» del cemento, y de los valores resultantes de dicho cálculo. Confucionismo que surgió en la discusión de dos de los temas presentados y expuestos en dichos IV Coloquios: «Pliegos de Condiciones» (2) y «Homologación y Control de la Calidad» (3).

Por ser realmente éste de la «composición potencial» de los materiales conglomerantes un tema resbaladizo para quien no esté familiarizado con los conceptos de la Fisicoquímica clásica, y más concretamente con la de los conglomerantes hidráulicos, en ocasiones anteriores se ha intentado aclarar ideas y disipar dudas, exponiendo lo estrictamente sustancial del cálculo y haciendo destacar sus limitaciones (4) (5) y (6).

No obstante, y como ya se indicaba (1), se juzga una vez más necesario y siempre de actualidad ahondar más en el tema, poniendo de relieve nuevos aspectos y puntos de vista, incluso con ejemplos numéricos prácticos, de una casuística no exhaustiva, pero sí lo bastante completa como para procurar una visión de conjunto más amplia y clara a los técnicos de las industrias del cemento y de la construcción, no necesariamente especializados en la química de este material.

Tal es, en definitiva, el objeto de este trabajo.

1 generalidades

El cálculo de la «composición potencial» de los conglomerantes hidráulicos, tal como se conoce y entiende en el ámbito de la industria del cemento, en general *sólo es aplicable*, en puridad y a lo más, al *CLINKER de cemento Portland*, es decir, al sistema $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ * para el que fue ideado y propuesto. Toda otra aplicación que intente hacerse de dicho cálculo, por vía de aproximación, a otros materiales distintos, será, por principio, *inadmisible*, y, en cuanto a resultados, *absolutamente errónea*; a veces, absurda. Lo que sigue tratará de demostrar que es así.

El cálculo de la composición potencial se funda en las estrictas leyes del *equilibrio químico entre fases en sistemas heterogéneos*, y está basado en una serie de *hipótesis*, que necesariamente han de establecerse, relativas a *casos límite* teóricos que en la realidad industrial nunca o casi nunca se dan, y a los cuales son más o menos asimilables los *casos reales* prácticos. Con esto se comprende, sin más, que ya, desde el origen, el cálculo de la composición potencial no pasa de ser sino *una aproximación*, incluso aplicado al clinker de cemento Portland. Y buena prueba de ello son las sucesivas y reiteradas correcciones que al cálculo se han hecho, en función, bien sea de la *composición química global* del clinker, incluidos los *componentes minoritarios*, o bien de las *condiciones físicas* de su formación y obtención.

El cálculo de la composición potencial, se repite, se basa en la existencia de *condiciones fisicoquímicas de equilibrio reversible* y, en consecuencia, en la posibilidad de aplicación de las *reglas de las fases*. Tales condiciones y tal posibilidad de aplicación pueden darse:

* Nomenclatura y formulación usuales en la Química del Cemento.

i) cuando se trata de *sistemas bien definidos* en cuanto a las *especies químicas puras* que pueden formarse y coexistir (*componentes*) y en cuanto al *estado físico* en que se encuentran dichas especies, en relación con la temperatura del sistema en cada momento —*fases*— (equilibrio de cristalización);

ii) a) cuando la variación de temperatura (*enfriamiento*) de un sistema que ha alcanzado el equilibrio a una temperatura dada alta, es tan *lenta* que el sistema va estando sucesivamente *en equilibrio a todas y cada una de las temperaturas inferiores* que va alcanzando hasta llegar a la *temperatura ambiente* (enfriamiento en condiciones de *equilibrio reversible* a todas las temperaturas);

b) o bien cuando dicha variación de temperatura es tan *rápida* que el sistema queda *congelado* en las condiciones de equilibrio correspondientes a la alta temperatura de partida (*equilibrio congelado o bloqueado*);

c) o bien cuando al enfriar el sistema desde la temperatura elevada el líquido cristaliza con independencia de los sólidos preexistentes (*cristalización independiente*).

Este caso c), irreal, es, más o menos, asimilable al b) en las condiciones ordinarias más frecuentes (4).

Los casos a) y b) son extremos y, por ende, teóricos e irreales, de donde se infiere que, como los casos prácticos *no cumplen* en general con la premisa i), quedan comprendidos entre las dos alternativas a) y b) de la premisa ii), acercándose más a una u otra de ambas. Por otra parte, cuando ambas prescripciones se cumplen, es posible y relativamente fácil, a base de las hipótesis mencionadas en § 1, establecer unas fórmulas para el cálculo de la composición del sistema en estudio (4). Sin entrar en disquisiciones fisicoquímicas ajenas al propósito de este trabajo, se intenta pasar revista en lo que sigue a la mayor parte de los mencionados «casos prácticos».

2 el clínker de cemento portland

2.1 COMPONENTES Y CONSTITUYENTES

El sistema *teórico* más parecido al *práctico* correspondiente al clínker industrial de cemento Portland es el *cuaternario* formado por los cuatro *componentes* siguientes: $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ (abreviadamente *C-S-A-F*). De este sistema, estudiado concienzudamente en el laboratorio, en condiciones de estricto cumplimiento de las premisas i) y ii) de § 1, se sabe que puede estar constituido por los siguientes *constituyentes*: $3CaO.SiO_2-2CaO.SiO_2-3CaO.Al_2O_3-4CaO.Al_2O_3, Fe_2O_3$ (abreviadamente $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$), si el sistema tiene un contenido de cal intermedio; o bien: $3CaO.SiO_2-3CaO.Al_2O_3-4CaO.Al_2O_3, Fe_2O_3-CaO$ (abreviadamente $C_3S-C_3A-C_4AF-C$), si el sistema es muy rico en cal; o bien: $2CaO.SiO_2-3CaO.Al_2O_3-12CaO.7Al_2O_3-4CaO.Al_2O_3, Fe_2O_3$ (abreviadamente $C_2S-C_3A-C_{12}A_7-C_4AF$), si el sistema es pobre en cal*. En todos estos casos existen ecuaciones fácilmente deducibles para el cálculo de la «composición potencial» (más correcto sería decir «constitución potencial») de los correspondientes «clínkeres teóricos», de laboratorio (4).

Pero los clínkeres industriales no sólo están formados por los cuatro *componentes principales* o *mayoritarios C-S-A-F*, sino que constan también, indefectiblemente, de otros

* Los sistemas ricos en óxido férrico se discuten en § 3.3.

componentes secundarios o *minoritarios* tales como $MgO-SO_3-TiO_2-P_2O_5-MnO-K_2O-Na_2O$, como más frecuentes, cuyo estado en el sistema complejo que forman con los principales, incluso en el sistema reducido y simplificado *C-S-A-F*, no es bien conocido en las diversas condiciones. Esto quiere decir que la premisa i) de § 1 *no se cumple* fielmente en los clínkeres industriales.

Por vía de corrección se han ideado cálculos, basados en la existencia, más o menos plenamente confirmada, de ciertos constituyentes más complejos, para determinar la «composición potencial» correspondiente a tales sistemas. Así, por ejemplo, se ha considerado la formación de $K_2O.23CaO.12SiO_2$ (abreviadamente $KC_{23}S_{12}$) y de $Na_2O.8CaO.Al_2O_3$ (abreviadamente NC_8A), teniendo en cuenta los contenidos de K_2O (*K*), de Na_2O (*N*) e incluso de SO_3 , del clínker (7).

Por otra parte, los métodos analíticos se han afinado hasta obtener la alúmina Al_2O_3 libre de TiO_2 , su principal «impureza» (8) y (9), con lo que adquieren más verosimilitud los valores obtenidos en el cálculo para aquellos constituyentes en que interviene la alúmina.

No obstante, quedan otros componentes, como la magnesia MgO , a la que por el momento no se le ha podido adscribir ningún papel en la «composición potencial», a pesar de encontrarse a veces en el clínker en proporciones hasta del 5 %. Por todo ello, y pese a lo indicado en los dos párrafos precedentes, se mantiene como válida la afirmación de que la prescripción i) de § 1 *no se cumple* del todo en los clínkeres industriales.

2.2 EL PROCESO DE ENFRIAMIENTO

El «templado» o enfriamiento brusco del clínker para lograr el bloqueo del sistema en equilibrio a alta temperatura, no se puede conseguir sino en condiciones de laboratorio y trabajando con masas de material muy pequeñas, y siempre con precauciones especiales. El enfriamiento en condiciones de equilibrio reversible a todas las temperaturas tampoco se da en la práctica, en virtud de las exigencias técnicas y económicas del proceso industrial de fabricación del clínker.

Lo más parecido a un enfriamiento en las condiciones últimamente mencionadas es el proceso que experimenta el material en plena zona de clinkerización de los hornos industriales, cuando éstos se paran y se dejan enfriar lenta y espontáneamente.

2.3 CONSTITUCIÓN MINERALÓGICA (MICROSCÓPICA Y RÖNTGENOGRÁFICA) DEL CLÍNKER

Los métodos físicos o fisicoquímicos aplicados al análisis y estudio de los sistemas constituidos por *especies puras*, tampoco ayudan gran cosa a resolver el problema del «cálculo potencial». Si se prescinde de las deficiencias y limitaciones inherentes a los propios métodos, como puede ser el carácter a lo sumo semicuantitativo del análisis difractivo por rayos X, hay otras sustancias. Por ejemplo, la difracción de rayos X sólo detecta *especies cristalinas*; con especies *microcristalinas* se presentan dificultades, y más aún con las *submicrocristalinas*, rayanas en *amorfas* o *vitreas*, con las cuales el método es totalmente inoperante.

Además, tanto la difracción de rayos X como la microscopía óptica, en el caso del clínker industrial, operan sobre las especies «actuales» (reales) presentes en él, y no sobre la «potenciales» (hipotéticas) que resultan del cálculo, por lo cual no se puede esperar una concordancia absoluta, ni aún muchas veces aceptable a fines cuantitativos, entre la composición observada y la calculada. No hay que olvidar que el «cálculo potencial» da

especies más o menos puras, pero de *composición fija*, en tanto que los métodos físico-químicos contemplan, en general, *disoluciones sólidas de composición variable*, a veces entre amplios límites, como sucede con la fase aluminoferrítica.

2.4 CONSECUENCIAS

Por lo expuesto en los apartados precedentes se deduce que el clínker industrial *no cumple* estrictamente, ni con la premisa i) ni con la ii) de § 1 y, por lo tanto, el «cálculo potencial», aun con todas las correcciones y ampliaciones hechas a sus ecuaciones, no es aplicable *en rigor* a dicho material. De aquí que se justifiquen las afirmaciones hechas en § 1 acerca de que dicho cálculo es aplicable «*a lo más*» al clínker, y ello con carácter de *aproximación* y muchas reservas.

Entonces, ¿qué sentido tiene la «composición potencial»? Las consideraciones anteriores ayudan a dar la respuesta: la «composición potencial» es la que el clínker tiene «*en potencia*», en virtud de su composición química; es decir, la que al «*actualizarse*» se convertiría en «*real*», si se diesen todas las circunstancias y condiciones necesarias para ello, tal como se ha expuesto. Dado que esto no es posible, como queda demostrado, la «composición potencial» consiste, en realidad, en una serie de parámetros (más bien teóricos) relativos al clínker, y útiles mayormente *a fines comparativos y orientativos*.

Es evidente que, sin salirse del marco del clínker de cemento Portland, la «composición potencial» ha prestado y presta un valioso servicio en el proceso de su fabricación, como base para el cálculo de la composición de los crudos y como método de control de la calidad del producto final (clínker). Pero no es menos cierto que si el cálculo es aplicable al clínker, con tantas concesiones, y sólo como aproximación, muy poco más extenso puede ser el campo de su utilidad.

3 el cemento portland

El cemento Portland *debe ser preceptivamente*, según la mayoría de las Normas nacionales, una *mezcla* de clínker y un *retardador* (generalmente *pedra de yeso* —yeso dihidrato—), con una determinada limitación en cuanto al contenido de este último en la mezcla. El cemento Portland *puede ser*, según una proporción minoritaria de dichas Normas, una mezcla de clínker y un retardador (*preceptivamente* como en el caso precedente), «con la adición eventual y optativa de *sustancias no nocivas*» (10), en dosis que, en general, pueden llegar a un 10, o incluso a un 20 %, según circunstancias y países. A efectos del «cálculo potencial» se consideran en lo que sigue los dos casos apuntados: lo que el cemento *debe ser* (*cemento Portland*, sin más), y lo que el cemento *puede ser* (*cemento Portland con adiciones*).

3.1 CEMENTO PORTLAND

Es una *mezcla* (binaria en principio) y queda definido como tal, con todas las consecuencias de orden químico. Una mezcla pulverulenta de sólidos que en tal estado y en seco no muestran interacción a las temperaturas ordinarias, aunque sea homogénea *no constituye un sistema reaccionante en condiciones de equilibrio reversible* y, por lo tanto, *no le es aplicable ningún «cálculo potencial»* basado en principios termodinámicos. Esto,

sin más, invalida la aplicación del «cálculo potencial» al cemento Portland. Ahora bien, a condición de que el cemento sea una mezcla de *clínker* y de un *yeso puro* (sulfato cálcico dihidrato, o eventualmente anhidrita), y dada la pequeña proporción del yeso en la mezcla, puede aplicarse el cálculo a la parte de *clínker* de dicha mezcla, es decir, del cemento.

Ejemplo 1: Sean los siguientes materiales, en las proporciones señaladas (Cuadro 1):

CUADRO 1

COMPOSICION QUIMICA	1	2	3
	Clínker 91,4 %	+ Yeso 8,6 %	= Cemento 100 %
<i>P. F.</i>	—	21,0	1,8
<i>SiO₂</i>	21,0	—	19,2
<i>Al₂O₃</i>	6,5	—	5,9
<i>Fe₂O₃</i>	3,0	—	2,7
<i>CaO</i>	65,0	32,5	62,2
<i>SO₃</i>	—	46,5	4,0
Resto... ..	4,5	—	4,1
<i>Total</i>	100,0	100,0	99,9

Si se aplica el «cálculo potencial» a base de las ecuaciones usuales correspondientes al sistema *C-S-A-F* (4)

$$C_3S = 4,07 C - 7,60 S - 6,72 A - 1,43 F$$

$$C_2S = 2,87 S - 0,754 C_3S$$

$$C_3A = 2,65 A - 1,69 F$$

$$C_4AF = 3,04 F$$

se tienen, para el *clínker*, los resultados de las dos primeras columnas del Cuadro 2. Si se aplican las ecuaciones correspondientes al cemento (4)

$$C_2S = 2,87 S - 0,754 C_3S$$

$$C_3A = 2,65 A - 1,69 F$$

$$C_4AF = 3,04 F$$

$$C_3S = 4,07 C - 7,60 S - 6,72 A - 1,43 F - 2,85 SO_3$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = 2,15 SO_3$$

se tienen para éste los resultados de la tercera columna del Cuadro 2, que salvo las pequeñas diferencias debidas al cálculo con decimales y, naturalmente, al contenido de yeso, coinciden con las de la columna 2 del mismo cuadro.

CUADRO 2

COMPOSICION POTENCIAL	1	2		3	
	Para clinker 100 %	Para clinker 91,4 %		Para cemento	
C_3S	57,0	52,1	} 67,9	52,3	} 68,0
C_2S	17,3	15,8		15,7	
C_3A	12,1	11,1	} 19,4	11,1	} 19,3
C_4AF	9,1	8,3		8,2	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—		8,6	
Resto... ..	4,5	4,1		4,1	
<i>Total</i>	100,0	91,4	87,3	100,0	87,3

Este es precisamente el criterio seguido por las Normas ASTM cuando al tratar de las condiciones de tipo químico que deben reunir los cementos Portland en cuanto a constituyentes, hacen aplicación del «cálculo potencial»: *determinar la «composición potencial» de la parte alícuota de clinker de cemento Portland contenida en el conglomerante (11).*

Si el cemento es una mezcla de *clinker* y *yesso impuro*, pero las impurezas de éste no sobrepasan un valor discreto (un 10 %), aún es posible aplicar el «cálculo potencial» siguiendo el criterio expuesto en el ejemplo 1, como lo prueban los resultados del ejemplo 2.

Ejemplo 2: Sean los siguientes materiales, en las proporciones señaladas (Cuadro 3):

CUADRO 3

COMPOSICION QUIMICA	1	2	3
	Clinker 91,4 %	+ Yesso 8,6 %	= Cemento 100 %
<i>P. F.</i>	—	22,8	2,0
SiO_2	21,0	0,4	19,2
Al_2O_3	6,5	0,08	5,9
Fe_2O_3	3,0	0,02	2,7
CaO	65,0	32,4	62,2
SO_3	—	42,7	3,7
Resto... ..	4,5	1,6	4,2
<i>Total</i>	100,0	100,00	100,0

OBSERVACIONES: Se da el análisis químico completo del yesso, en conceptos totalmente desglosados. A este análisis completo le corresponde cualquiera de las composiciones «racionales» equivalentes expresadas en la forma dada en el Cuadro 4, columnas 1 a 7. La de la columna 7 es la más completa.

CUADRO 4

COMPOSICIONES RACIONALES	1	2	3	4	5	6	7
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	91,8						
Resto... ..	8,2						
SO_4Ca		72,6					
Resto... ..		27,4					
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$			91,8				
CO_2			3,6				
Resto... ..			4,6				
$CaSO_4$				72,6			
P.F.				22,8			
Resto... ..				4,6			
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$					91,8		
$CaCO_3$					4,5		
$MgCO_3$					3,1		
Resto... ..					0,6		
$CaSO_4$ } $CaSO_4 \cdot 2H_2O$						72,6	
H_2O }						19,2	91,8
CO_2						3,6	
Resto... ..						4,6	
CaO } $CaSO_4$...							29,9
SO_3 }							42,7
H_2O } $P.F.$							19,2
CO_2 }							3,6
RI }							0,1
SiO_2 }							0,4
Al_2O_3 }							0,08
Fe_2O_3 }							0,02
CaO }							2,5
MgO }							1,5
Resto.. ...							4,6
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Si, como en el ejemplo 1, se aplica el «cálculo potencial» al clinker (100 %), a la parte alícuota de clinker en el cemento (91,4 %) y al cemento, se tienen los resultados del Cuadro 5.

Es evidente que la «composición potencial» no ha cambiado apenas, ni en cuanto al conjunto total de silicatos y aluminatos, ni en cuanto a ambos grupos de especies por separado; en cuanto a las especies individualmente consideradas, el C_3S y el C_2S han experimentado un aumento y una disminución de 1,1 y 0,8 unidades, respectivamente, sin cambios sensibles en el C_3A y en el C_4AF . Como puede apreciarse, las variaciones en el C_3S y en el C_2S se compensan en parte, puesto que son de signo contrario.

CUADRO 5

COMPOSICION POTENCIAL	1	2	3
	Para clinker 100 %	Para clinker 91,4 %	Para cemento
C_3S	57,0	52,1 } 67,9	53,2 } 68,2
C_2S	17,3	15,8 }	15,0 }
C_2A	12,1	11,1 } 19,4	11,1 } 19,3
C_4AF	9,1	8,3 }	8,2 }
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—	8,0
Resto... ..	4,5	4,1	4,5
Total...	100,0	91,4 87,3	100,0 87,5

Pero si el cemento es una mezcla de *clinker* y *yeso impuro*, con un contenido grande de impurezas, es prácticamente imposible aplicar estos criterios, pues ello exigiría conocer en todo momento la proporción de dicho yeso y su composición, incluida la de las impurezas. En general, lo que se hace indebidamente en tales casos es *considerar como componentes del clinker los componentes de las impurezas del yeso*, con todos los errores de criterio y de resultados que esto comporta. Tal pone de manifiesto el ejemplo 3.

Ejemplo 3: Sean los siguientes materiales, en las proporciones señaladas (cuadro 6):

CUADRO 6

COMPOSICION QUIMICA	1	2	3
	Clinker 91,4 %	+ Yeso 8,6 %	= Cemento 100 %
$P. F.$	—	26,9	2,3
SiO_2	21,0	5,2	19,7
Al_2O_3	6,5	1,6	6,1
Fe_2O_3	3,0	0,4	2,8
CaO	65,0	37,6	62,6
SO_3	—	27,9	2,4
Resto... ..	4,5	0,4	4,1
Total...	100,0	100,0	100,0

OBSERVACIÓN: El yeso impuro puede considerarse como una mezcla de 60 % de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ y 40 % de una marga con la composición indicada en el Cuadro 7.

Si, como en los ejemplos anteriores, se aplica el «cálculo potencial» al clinker (100 %), a la parte alícuota del clinker en el cemento (91,4 %) y al cemento, se tienen los resultados del cuadro 8.

CUADRO 7

COMPOSICION QUIMICA	1	2	3
	Marga 40 %	+ Yeso puro 60 %	= Yeso impuro 100 %
P. F.	36,0	20,9	26,9
SiO ₂	13,0	—	5,2
Al ₂ O ₃	4,0	—	1,6
Fe ₂ O ₃	1,0	—	0,4
CaO	45,0	32,6	37,6
SO ₃	—	46,5	27,9
Resto... ..	1,0	—	0,4
<i>Total</i>	100,0	100,0	100,0

CUADRO 8

COMPOSICION QUIMICA	1	2		3	
	Para clinker 100 %	Para clinker 91,4 %		Para cemento	
C ₃ S	57,0	52,1	} 67,9	53,2	} 69,6
C ₂ S	17,3	15,8		16,4	
C ₃ A	12,1	11,1	} 19,4	11,4	} 19,9
C ₄ AF	9,1	8,3		8,5	
CaSO ₄ · 2H ₂ O	—	—		5,2	
Resto... ..	4,5	4,1		5,3	
<i>Total</i>	100,0	91,4	87,3	100,0	89,5

Es notorio que la «composición potencial», globalmente considerada, ha variado en 2,2 unidades, que casi corresponden por entero al grupo de silicatos (1,7); los aluminatos han variado en conjunto en media unidad. Se aprecia que en este caso las variaciones del C₃S y del C₂S son del mismo signo (1,1 y 0,6 unidades respectivamente), y por lo tanto no se compensan.

3.2 CEMENTO PORTLAND CON ADICIONES

3.2.1 Cementos «ternarios»

El cemento Portland con adiciones es, en general, una *mezcla* (ternaria en principio) y como tal queda definida, con todas las consecuencias de orden químico. Ya se comprende que, por las mismas razones expuestas en § 3.1, a ningún cemento Portland con adi-

ciones le es aplicable en absoluto ningún «cálculo potencial», bajo ninguna condición, en la generalidad de los casos. Es evidente que si la adición o conjunto de adiciones (el «tercer componente» de la mezcla) se considera como «impureza» del yeso (basta considerar para ello el conjunto de yeso y adición como «yeso impuro»), este caso se reduce al del ejemplo 3, confirmándose de forma aún más destacada, las conclusiones extraídas del mismo.

El usuario del cemento *nunca* conoce la *naturaleza* de la adición o conjunto de adiciones, ni la *proporción* en que intervienen en el cemento que utiliza. Como adiciones «inertes» (*si bien no puedan ni deban considerarse como no nocivas*) (12), se entienden, en general, las que derivan de las materias primas empleadas en la fabricación del clínker: calizas más o menos margosas, margas más o menos calizas y crudos, como materiales calcáreos; arcillas y arenas, como materiales silícicos. Como representantes intermedio y extremo de los materiales calcáreos se considerarán un crudo o marga y una caliza respectivamente, y como representantes intermedio y extremo de los materiales silícicos se considerarán una pizarra y una arcilla, en cada caso. Como proporción de dichos materiales en el cemento (conjunto ternario) se considerará la de 10 %. En los siguientes ejemplos 4, 5, 6 y 7 se verán los resultados a los que conduciría la aplicación del «cálculo potencial».

Ejemplo 4: Sean los siguientes materiales, en las proporciones señaladas (cuadro 9):

CUADRO 9

COMPOSICION QUIMICA	1	2	3	4
	Clínker 81,4 % + Yeso 8,6 % + Adición 10 % calcárea = Cemento 100 %			
P. F.	—	21,0	32,5	5,0
SiO ₂	21,0	—	15,0	18,6
Al ₂ O ₃	6,5	—	5,5	5,9
Fe ₂ O ₃	3,0	—	3,0	2,7
CaO	65,0	32,5	40,0	59,7
SO ₃	—	46,5	—	4,0
Resto... ..	4,5	—	4,0	4,1
<i>Total</i>	100,0	100,0	100,0	100,0

Si, como en los ejemplos anteriores se aplica el «cálculo potencial» al clínker (100 %), a la parte alícuota de clínker contenida en el cemento (81,4 %) y al cemento, se tienen los resultados del Cuadro 10.

Es evidente que en este caso la «composición potencial» ha experimentado una variación global de 6,4 unidades, de las cuales 4,3 corresponden a los silicatos y 2,1 a los aluminatos. Las 4,3 unidades de los silicatos afectan casi exclusivamente al C₂S (4,0) y las 2,1 de los aluminatos se reparten casi por igual entre el C₃A y el C₄AF (1,3 y 0,8 respectivamente).

Las variaciones observadas son todas del mismo signo, por lo cual no se compensan, ni siquiera parcialmente.

CUADRO 10

COMPOSICION POTENCIAL	1	2		3	
	Para clinker 100 %	Para clinker, 81,4 %		Para cemento	
C_3S	57,0	46,4	} 60,5	46,7	} 64,8
C_2S	17,3	14,1		18,1	
C_3A	12,1	9,8	} 17,2	11,1	} 19,3
C_4AF	9,1	7,4		8,2	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—		8,6	
Resto... ..	4,5	3,7		7,3	
<i>Total</i>	100,0	81,4	77,7	100,0	84,1

Ejemplo 5: Sean los siguientes materiales, en las proporciones señaladas (Cuadro 11):

CUADRO 11

COMPOSICION QUIMICA	1	2	3	4
	Clinker 81,4 % +	Yeso 8,6 % +	Adición 10 % calcárea	= Cemento 100 %
<i>P. F.</i>	—	21,0	43,0	6,1
SiO_2	21,0	—	0,5	17,1
Al_2O_3	6,5	—	0,7	5,4
Fe_2O_3	3,0	—	0,3	2,5
CaO	65,0	32,5	55,0	61,2
SO_3	—	46,5	—	4,0
Resto... ..	4,5	—	0,5	3,7
<i>Total</i>	100,0	100,0	100,0	100,0

Aplicando el «cálculo potencial», como en los ejemplos precedentes, al clinker (100 %), a la parte alícuota de clinker contenida en el cemento (81,4 %) y al cemento, tienen los resultados del Cuadro 12.

CUADRO 12

COMPOSICION POTENCIAL	1	2		3	
	Para clinker 100 %	Para clinker 81,4 %		Para cemento	
C_3S	57,0	46,4	} 60,5	67,9	} 65,8
C_2S	17,3	14,1		— 2,1	
C_3A	12,1	9,8	} 17,2	10,1	} 17,7
C_4AF	9,1	7,4		7,6	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—		8,6	
Resto... ..	4,5	3,7		8,0	
<i>Total</i>	100,0	81,4	77,7	100,1	83,5

La variación global de la «composición potencial» en este caso es de 5,8 unidades, más o menos como en el ejemplo 4, pero con las notables diferencias de que, afectando de forma insignificante a los aluminatos, tanto en conjunto como individualmente, afecta enormemente a los silicatos, hasta el punto de elevar el contenido del C_3S en 21,5 unidades y dar para el C_2S un *valor negativo* (disminución de 16,2 unidades), lo cual habría de interpretarse como que no se trata del sistema $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$, sino del sistema $C_3S-C_3A-C_4AF-C$; esto, en la mayoría de los casos, y dadas las condiciones normales, técnicas y económicas de clinkerización, es absurdo y, por lo tanto, inadmisibles. De cualquier modo, si se tratase del segundo sistema mencionado no le serían aplicables las ecuaciones utilizadas para el cálculo, sino otras (4), cuando menos formalmente.

De la aplicación de tales ecuaciones que son las siguientes (4)

$$C_3S = 3,80 S$$

$$C_3A = 2,65 A - 1,69 F$$

$$C_4AF = 3,04$$

$$C \text{ libre} = C \text{ total} - 2,80 S - 1,65 A - 0,35 F - 0,70 SO_3$$

resultaría la «composición potencial» del Cuadro 12 bis.

CUADRO 12 bis

COMPOSICION POTENCIAL	1	2		3	
	Para clinker 100 %	Para clinker 81,4 %		Para cemento	
C_3S	57,0	46,4	} 60,5	65,0	} 65,0
C_2S	17,3	14,1			
C_3A	12,1	9,8	} 17,2	10,1	} 17,7
C_4AF	9,1	7,4			
CaO	—	—		0,7	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—		8,6	
Resto... ..	4,5	3,7		8,0	
Total...	100,0	81,4	77,7	100,0	82,7

Se observa el aumento global de 5 unidades en la «composición potencial», de las cuales 4,5 corresponden a los silicatos, y 0,5 a los aluminatos. Estos apenas aumentan en unas décimas, mientras que de aquéllos desaparece el bicálcico, aumentando el tricálcico en 18,6 unidades. Aparece además cal libre en proporción de 0,7 por 100.

Ejemplo 6: Sean los siguientes materiales, en las proporciones indicadas (Cuadro 13):

CUADRO 13

COMPOSICION QUIMICA	1	2	3	4
	Clinker 81,4 % +	Yeso 8,6 % +	Adición 10 % silicica =	Cemento 100 %
$P. F.$	—	21,0	5,0	2,3
SiO_2	21,0	—	55,0	22,6
Al_2O_3	6,5	—	25,0	7,8
Fe_2O_3	3,0	—	6,5	3,1
CaO	65,0	32,5	0,5	55,7
SO_3	—	46,5	—	4,0
Resto... ..	4,5	—	8,0	4,5
Total...	100,0	100,0	100,0	100,0

El «cálculo potencial» aplicado al clinker (100 %), a la parte alícuota de clinker contenida en el cemento (81,4 %) y al cemento, da los resultados expuestos en el Cuadro 14.

CUADRO 14

COMPOSICION POTENCIAL	1	2		3	
	Para clinker 100 %	Para clinker 81,4 %		Para cemento	
C_3S	57,0	46,4	} 60,5	— 13,3	} 61,6
C_2S	17,3	14,1		74,9	
C_3A	12,1	9,8	} 17,2	15,4	} 25,3
C_4AF	9,1	7,4		9,4	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—		8,6	
Resto... ..	4,5	3,7		5,0	
Total... ..	100,0	81,4	77,7	100,0	86,9

En este caso se aprecia una variación global en la «composición potencial» de 9,2 unidades, de las cuales 1,1 corresponden a los silicatos y 8,1 corresponden a los aluminatos. El C_2S experimenta un incremento de 60,8 unidades y el C_3S un descenso de casi 59,7, resultando un *valor negativo* para el silicato tricálcico (— 13,3), lo cual habría de interpretarse como que no se trata del sistema $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$, sino del sistema $C_2S-C_3A-C_{12}A_7-C_4AF$; esto, en la mayoría de los casos, y por razones análogas a las señaladas en el ejemplo anterior, es absurdo y, por lo tanto, inadmisibles. De todas formas, si se tratase del sistema mencionado en segundo lugar, no serían aplicables las ecuaciones utilizadas para el cálculo, sino otras (4), cuando menos formalmente.

De la aplicación de tales ecuaciones, que son las siguientes (4)

$$C_2S = 2,87 S$$

$$C_3A = 3,61 C - 6,75 S - 3,31 A - 2,96 F - 0,70 SO_3$$

$$C_{12}A_7 = 4,88 S + 4,31 A + 0,92 F - 2,61 C$$

$$C_4AF = 3,04 F$$

resultaría la «composición potencial» del Cuadro 14 bis.

CUADRO 14 bis

COMPOSICION POTENCIAL	1	2		3	
	Para clinker 100 %	Para clinker 81,4 %		Para cemento	
C_3S	57,0	46,4	} 60,5	—	} 64,9
C_2S	17,3	14,1		64,9	
C_3A	12,1	9,8	} 17,2	10,7	} 21,5
$C_{12}A_7$	—	—		1,4	
C_4AF	9,1	7,4		9,4	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—		8,6	
Resto... ..	4,5	3,7		5,0	
Total... ..	100,0	81,4	77,7	100,0	86,4

Se observa el aumento global de 8,7 unidades en la «composición potencial», de las cuales 4,4 corresponden a los silicatos y 4,3 a los aluminatos. De los primeros desaparece el tricálcico, incrementándose el bicálcico en 50,8 unidades; de los segundos aumenta el C_3A en 0,9 unidades y el C_4AF en 2, apareciendo 1,4 unidades por 100 de $C_{12}A_7$.

Ejemplo 7: Sean los siguientes materiales, en las proporciones señaladas (Cuadro 15):

CUADRO 15

COMPOSICION QUIMICA	1	2	3	4
	Clínker 81,4 % +	Yeso 8,6 % +	Adición 10 % silíca	= Cemento 100 %
P. F.	—	21,0	3,5	2,2
SiO ₂	21,0	—	65,0	23,6
Al ₂ O ₃	6,5	—	18,0	7,1
Fe ₂ O ₃	3,0	—	6,0	3,0
CaO	65,0	32,5	1,0	55,8
SO ₃	—	46,5	—	4,0
Resto... ..	4,5	—	6,5	4,3
Total... ..	100,0	100,0	100,0	100,0

Las «composiciones potenciales» del clínker (100 %), de la parte alícuota del mismo contenida en el cemento (81,4 %) y del cemento serían las indicadas en cada caso en el Cuadro 16:

CUADRO 16

COMPOSICION POTENCIAL	1	2	3
	Para clínker 100 %	Para clínker 81,4 %	Para cemento
C ₂ S	57,0	46,4	— 15,7
C ₃ S	17,3	14,1	79,5
C ₃ A	12,1	9,8	13,7
C ₄ AF	9,1	7,4	9,1
CaSO ₄ · 2H ₂ O	—	—	8,6
Resto... ..	4,5	3,7	4,7
Total... ..	100,0	81,4 77,7	99,9 86,6

Los resultados en este caso son análogos a los del ejemplo 6. La variación global de la «composición potencial» es de 9 unidades aproximadamente, correspondiendo 3,3 a los silicatos y 5,6 a los aluminatos. El C₂S experimenta un aumento de 65,4 unidades y el C₃S una disminución de 62,1, presentando este último un valor negativo (— 15,7). La interpretación de este hecho sería análoga a la dada en el ejemplo 6.

3.2.2 Cementos «cuaternarios»

Por conveniencia, a efectos de interpretaciones posteriores, se designan así y aquí, los cementos Portland con adiciones, constituidos por cuatro componentes: clínker, yeso

puro y una cualquiera de las adiciones consideradas en los ejemplos precedentes, y una cuarta adición de naturaleza silícica cuarzosa (insoluble), tal como una arena o una cuarcita. Naturalmente que tampoco en este caso es de aplicación el «cálculo potencial», como demuestra el ejemplo 8, en el que se considera una adición calcárea como la del ejemplo 5 (en proporción de 5 %) y una arena con la composición dada en el Cuadro 17 en proporción de 5 % (total de adiciones 10 %, como en todos los ejemplos anteriores).

Ejemplo 8: Sean los siguientes materiales en las proporciones señaladas (Cuadro 17):

CUADRO 17

COMPOSICION QUIMICA	1	2	3	4	5
	Clinker 81,4 % +	Yeso 8,6 % +	Adición ² 5 % calcárea	Adición 5 % cuarzosa	= Cemento 100 %
P.F.	—	21,0	43,0	—	3,9
SiO ₂	21,0	—	0,5	0,8	17,2
Al ₂ O ₃	6,5	—	0,7	0,7	5,4
Fe ₂ O ₃	3,0	—	0,3	0,5	2,5
CaO	65,0	32,5	55,0	—	58,4
SO ₃	—	46,5	—	—	4,0
Resto	4,5	—	0,5	98,0	8,6
<i>Total</i>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

OBSERVACIONES: El 98 % de la composición de la adición cuarzosa expresado como «resto», responde al concepto analítico de «residuo insoluble» en las condiciones de ataque de las muestras de cemento para el análisis de éstas, según los métodos prescritos por las Normas (10).

Si se aplica el cálculo potencial al clínker (100 %), a la parte alícuota del mismo contenida en el cemento (91,4 %) y al cemento, se tienen los resultados del Cuadro 18.

CUADRO 18

COMPOSICION POTENCIAL	1	2	3
	Para clínker 100 %	Para clínker 81,4 %	Para cemento
C ₃ S	57,0	46,4 } 60,5	55,7 } 63,1
C ₂ S	17,3	14,1 }	7,4 }
C ₃ A	12,1	9,8 } 17,2	10,1 } 17,7
C ₄ AF	9,1	7,4 }	7,6 }
CaSO ₄ · 2H ₂ O	—	—	8,6
Resto....	4,5	3,7	10,7
<i>Total</i>	100,0	81,4 77,7	100,1 80,8

Los efectos, en este caso, son un aumento global de 3,1 unidades en la composición potencial, 2,6 de las cuales corresponden a los silicatos en conjunto y 0,5 a los aluminatos.

Estos últimos apenas varían en unas décimas, individualmente. En cuanto a los silicatos, el tricálcico aumenta en 9,3 unidades y el bicálcico disminuye en unas 6,5. El caso es análogo al del ejemplo 4, en que la única adición calcárea consistía en un crudo de cemento.

Esto quiere decir que, a efectos de su influencia en la «composición potencial» ficticia, las adiciones binarias mixtas calcáreas y silíceas extremas (calizas puras y arenas) se comportan cualitativamente como las adiciones silicocalcáreas unitarias (crudos y margas). Cuantitativamente dichos efectos dependerán de la composición de la adición y de su proporción en la mezcla con el clínker y el yeso, pudiendo preverse casos extremos como los de los ejemplos 5 y 7, y siendo más usuales los casos próximos al del ejemplo 5.

3.3 CEMENTO PAS

Son cementos Portland con bajo contenido de aluminato tricálcico (y en compensación con un contenido de C_4AF mayor que el del Portland ordinario) y, por lo tanto, con bajo porcentaje de alúmina y relativamente alto porcentaje de óxido férrico. Su módulo de fundentes puede oscilar entre 0,64 y 1,10 (por término medio de 0,70 a 0,75) y su grado de saturación de cal (Kühl) entre 94 y 98 % (por término medio 96 por 100).

En el ejemplo 9 se considera un clínker correspondiente a tales características medias, con iguales contenidos de cal y de sílice que el clínker de los ejemplos precedentes.

Ejemplo 9: Sean los siguientes materiales, con las proporciones indicadas (Cuadro 19):

CUADRO 19

COMPOSICION QUIMICA	1	2	3
	Clínker 91,4 %	+ Yeso 8,6 %	= Cemento 100 %
P. F.	—	21,0	1,8
SiO ₂	21,0	—	19,2
Al ₂ O ₃	4,0	—	3,7
Fe ₂ O ₃	5,5	—	5,0
CaO	65,0	32,5	62,2
SO ₃	—	46,5	4,0
Resto... ..	4,5	—	4,1
<i>Total</i>	100,0	100,0	100,0

Si se aplica el «cálculo potencial» al clínker (100 %), a la parte alícuota del mismo contenida en el cemento (91,4 %) y al cemento, se tienen los resultados del Cuadro 20.

No se observa variación sensible en la «composición potencial» global, ni en los silicatos o aluminatos agrupados, ni en los valores individuales de los cuatro constituyentes. Resultado análogo al del Cuadro 2 del ejemplo 1, siendo válidas las mismas conclusiones que en aquel caso.

Interesa, sin embargo, considerar el caso extremo inferior de la relación A/F . Para un módulo de fundentes $A/F = 0,64$ se está justamente en el límite de los sistemas $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ y $C_3S-C_2S-C_2F-C_4AF$, y en condiciones tales que no se puede formar ni C_3A ni C_2F , sino sólo C_3S , C_2S y C_4AF , como muestra el ejemplo 10.

CUADRO 20

COMPOSICION POTENCIAL	1	2		3	
	Para clinker 100 %	Para clinker 91,4 %		Para cemento	
C_3S	70,2	64,1	} 70,8	63,8	} 70,8
C_2S	7,3	6,7		7,0	
C_3A	1,3	1,2	} 16,5	1,3	} 16,5
C_4AF	16,7	15,3		15,2	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—		8,6	
Resto... ..	4,5	4,1		4,1	
<i>Total</i>	100,0	91,4	87,3	100,0	87,3

Ejemplo 10: Sean los siguientes materiales, en las proporciones indicadas (Cuadro 21):

CUADRO 21

COMPOSICION QUIMICA	1	2	3
	Clinker 91,4 %	+ Yeso 8,6 %	= Cemento 100 %
P. F.	—	21,0	1,8
SiO_2	23,0	—	21,0
Al_2O_3	1,9	—	1,7
Fe_2O_3	3,0	—	2,7
CaO	67,6	32,5	64,6
SO_3	—	46,5	4,0
Resto... ..	4,5	—	4,1
<i>Total</i>	100,0	100,0	99,9

La aplicación del «cálculo potencial» al clinker (100 %), a la parte alícuota del mismo contenida en el cemento (91,4 %) y al cemento, daría los resultados del Cuadro 22.

CUADRO 22

COMPOSICION POTENCIAL	1	2		3	
	Para clinker 100 %	Para clinker 91,4 %		Para cemento	
C_3S	83,3	76,1	} 79,0	76,6	} 79,1
C_2S	3,2	2,9		2,5	
C_3A	0,0	0,0	} 8,3	0,0	} 8,2
C_4AF	9,1	8,3		8,2	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—		8,6	
Resto... ..	4,5	4,1		4,1	
<i>Total</i>	100,1	91,4	87,3	100,0	87,3

Estos resultados son, como cabía esperar, análogos a los del ejemplo 9. Pero, si en virtud del valor de la relación $A/F = 1,9/3,0 = 0,64$ se aplican con igual justificación las ecuaciones correspondientes al «cálculo potencial» en el sistema $C_3S-C_2S-C_2F-C_4AF$, las cuales, como fácilmente puede deducirse (13), son las siguientes:

$$C_3S = 4,07 C - 7,60 S - 4,48 A - 2,86 F - 2,85 SO_3$$

$$C_2S = 2,87 S - 0,754 C_3S$$

$$C_2F^* = 1,70 F - 2,68 A$$

$$C_4AF^* = 4,77 A.$$

Los resultados son los indicados en el Cuadro 23.

CUADRO 23

COMPOSICION POTENCIAL	1	2		3	
	Para clinker 100 %	Para clinker 91,4 %		Para cemento	
C_3S	83,3	76,1	} 79,0	76,6	} 79,1
C_2S	3,2	2,9		2,5	
C_2F	0,0	0,0	} 8,3	0,0	} 8,1
C_4AF	9,1	8,3		8,1	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—		8,6	
Resto... ..	4,5	4,1		4,1	
<i>Total</i>	100,1	91,4	87,3	99,9	87,2

Estos resultados muestran que la «composición potencial» calculada es idéntica a la del Cuadro 22, a pesar de tratarse de sistemas constituidos por especies químicas distintas, y precisamente por ser nulos en ambos casos los valores correspondientes a las especies en que los dos sistemas difieren, lo cual se debe exclusivamente al valor 0,64 del módulo de fundentes.

Interesa considerar, por último, el caso en que la relación A/F es inferior a 0,64, tal como sucede en el caso del clinker correspondiente al ejemplo 11.

Ejemplo 11: Sean los materiales siguientes, en las proporciones indicadas (Cuadro 24):

CUADRO 24

COMPOSICION QUIMICA	1	2	3
	Clinker 91,4 %	+ Yeso 8,6 %	= Cemento 100 %
$P. F.$	—	21,0	1,8
SiO_2	21,0	—	19,2
Al_2O_3	3,2	—	2,9
Fe_2O_3	6,3	—	5,8
CaO	65,0	32,5	62,2
SO_3	—	46,5	4,0
Resto... ..	4,5	—	4,1
<i>Total</i>	100,0	100,0	100,0

* El C_2F y el C_4AF forman en este caso una disolución sólida cuya cuantía global puede calcularse así: $(C_2F + C_4AF) = 2,10 A + 1,70 F$.

La aplicación del «cálculo potencial» convencional al clinker (100 %), a la parte alícuota del mismo contenida en el cemento (91,4 %) y al cemento, daría los resultados del Cuadro 25.

CUADRO 25

COMPOSICION POTENCIAL	1	2	3
	Para clinker 100 %	Para clinker 71,4 %	Para cemento
C_3S	74,6	68,2	68,0
C_2S	4,0	3,6	3,8
C_3A	— 2,2	— 2,0	— 2,1
C_4AF	19,1	17,5	17,6
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—	8,6
Resto... ..	4,5	4,1	4,1
<i>Total</i>	100,0	91,4	100,0

El valor negativo obtenido para el C_3A indica que no son aplicables las ecuaciones del «cálculo potencial» convencional, sino exclusivamente las correspondientes al sistema $C_3S-C_2S-C_2F-C_4AF$ dadas en el ejemplo 10. En efecto, la aplicación de estas ecuaciones conduce a los resultados del Cuadro 26.

CUADRO 26

COMPOSICION POTENCIAL	1	2	3
	Para clinker 100 %	Para clinker 91,4 %	Para cemento
C_3S	72,7	66,4	66,3
C_2S	5,5	5,0	5,1
C_2F	2,1	1,9	2,1
C_4AF	15,2	13,9	13,8
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	—	—	8,6
Resto... ..	4,5	4,1	4,1
<i>Total</i>	100,0	91,3	100,0

Como puede apreciarse, la composición resultante es la correcta, sin valores negativos, y además hay una concordancia perfectamente aceptable entre los resultados de las columnas 2 y 3, es decir, entre la composición del cemento y la de la parte alícuota de clinker contenida en el mismo, como cuando se aplica el «cálculo potencial» convencional correspondiente al sistema $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$, tal como muestran los ejemplos 9 y 1.

3.4 CONSECUENCIAS

En virtud de cuanto queda expuesto en los ejemplos desarrollados en § 3 y de lo previsto en § 2.4, el «cálculo potencial» sólo es aplicable a la parte de clinker de cemento Portland contenida en los conglomerantes. En este sentido puede calcularse, aunque con las correspondientes reservas y restricciones, la «composición potencial» de los cementos Portland sin adiciones, es decir, puros, consistentes en mezclas de clinker y yeso exclusivamente, a condición de que el yeso añadido no contenga impurezas. Si contiene impurezas (generalmente de naturaleza margo-arcillosa), las discrepancias entre la «composición potencial» ficticia calculada para el conglomerante, y la «composición poten-

cial» *real* calculada para la parte alícuota de clínker contenida en aquél, pueden ser apreciables, sobre todo por lo que respecta a los silicatos. Estas discrepancias dependerán de la naturaleza y proporción de las impurezas del yeso, y de la proporción de éste. Como, en general, no se conoce (el usuario del cemento no conoce) ninguna de las tres, *no puede recurrir a arbitrios de corrección de la composición potencial ficticia*. Tampoco conoce lo que sería equivalente para el cálculo: la composición y proporción del clínker.

En cuanto a los cementos Portland con adiciones del orden del 10 %, *cualesquiera que sean éstas, invalidan la aplicación del «cálculo potencial» siempre, sin que sea posible, por las razones acabadas de indicar, aplicar correcciones a las «composiciones potenciales ficticias» calculadas*. Estas pueden resultar absurdas, por cuanto que pueden arrojar valores negativos para alguno de los silicatos. Si se atribuye esto al hecho de tratarse de *otro sistema en equilibrio* (también ficticio), *distinto* del sistema normal del Portland, entonces, sobre los graves errores cuantitativos cometidos, se acumulan otros de índole cualitativa, al admitir la presencia de especies químicas inexistentes y considerar como ausentes otras que en realidad no lo están.

En cuanto a los cementos PAS, habrá que tener presente en cada caso el valor de la relación A/F o módulo de fundentes, pues la formación de especies en el sistema $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ está basada en valores de dicha relación superiores a 0,64, que es el correspondiente a la relación molar. De igual modo, la formación de especies en el sistema $C_3S-C_2S-C_2F-C_4AF$ está basada en valores de la relación superiores a 0,64, correspondiente a la molar. Si se aplican las ecuaciones del «cálculo potencial» correspondientes al sistema $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ a un sistema de relación $A/F < 0,64$ se obtendrán valores negativos para el C_3A ; si se aplican las ecuaciones del «cálculo potencial» correspondientes al sistema $C_3S-C_2S-C_2F-C_4AF$, a un sistema de relación $A/F > 0,64$, se obtendrán valores negativos para el C_2F . Así, pues, en el valor $A/F = 0,64$ se encuentra el límite teórico entre los dos sistemas, en el cual no se formaría ni C_3A ni C_2F , sino solamente las tres especies C_3S , C_2S y C_4AF , como corresponde a los valores nulos encontrados para el C_3A y el C_2F en los sistemas respectivos.

Otro hecho de observación es el de que, en las condiciones del análisis químico del cemento (ataque ácido, sin fusión alcalina previa), una parte de ciertas adiciones permanece *insoluble* y, en consecuencia, no se manifiesta en los conceptos analíticos a que normalmente daría lugar *por fusión alcalina* (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e incluso CaO). Esto no merma valor a los argumentos expuestos, por dos razones: una es que dicha parte insoluble engrosaría el «resto» de la composición como concepto analítico incluido en los cuadros de los ejemplos presentados, pero la parte *soluble* produciría los efectos ya señalados en cada caso aunque algo más atenuados; otra, que corrobora y refuerza la anterior, consiste en el hecho probado en § 3.2, según el cual un aumento del *insoluble*, tanto si dicho insoluble pertenece a una marga, por ejemplo (feldespatos), como si se añade ex profeso a una caliza (cuarcita o arena), invierte el signo de la acción sobre los silicatos, pero el efecto cuantitativo es muy grande. Por lo tanto, la improcedencia de la aplicación del «cálculo potencial» es manifiesta en cualquier caso.

Aún otro hecho de observación es que en los ejemplos presentados hasta ahora y en los que siguen, se admite por mayor sencillez que la *cal total* está toda ella combinada, es decir, no existe *cal libre*. Para todo «cálculo potencial» y siempre que éste sea viable, es preciso conocer, o determinar, el contenido de cal libre, para deducirlo del contenido de cal total y operar exclusivamente con la *cal combinada*. Cada unidad por ciento de cal libre en la composición química modifica la composición potencial de tal modo que los contenidos de silicatos varían individualmente y en conjunto (14).

(Continuará)