

dispositivo para calcular notas de la definición del portland, de su clínker y del crudo empleado en su fabricación⁺

ANTONIO SARABIA GONZÁLEZ

de la Sociedad Española de Cementos Portland

La descripción, en términos numéricos, del mundo físico, ha sido siempre la meta final del conocimiento científico del mismo.

El fabricante de cemento, aun en la mínima parcela técnico-científica de su actividad, utiliza también la tendencia hacia esa meta, cuando para informarse de la marcha de su fabricación, o al enjuiciar alguna modificación en ella impuesta, casi siempre «a fortiori» (baste recordar los actuales suministros de carbón), se vale de ciertos datos numéricos que, implícitamente, contienen la descripción de las propiedades que piensa conseguir en los materiales que los satisfagan.

Sabréis disculpar que, desde aquí, repita conceptos que os son familiares a todos, pero estimo razonable justificar ante vosotros por qué, en el dispositivo que da lugar a que inmerecidamente me prestéis atención, atendí especialmente a la determinación, a mi juicio rápida y cómoda, de la composición potencial y del índice de saturación de la cal en el cemento Portland.

Para ello, he de hacer un rapidísimo momento de cómo se ha desarrollado el conocimiento de este material. Se percibe, de modo directo, cómo los conceptos represen-

tados por índices numéricos que han servido a nuestros colegas que han sido, y que aún nos sirven a nosotros, así como los que van abriéndose camino en el esquema de nuestro trabajo diario, siguieron la ruta del avance del conocimiento científico del cemento.

Parece que pueden delimitarse dos etapas. La primera estimamos que se inicia al establecer Johnson (1844) la necesidad de la sinterización del crudo, para que el producto obtenido pueda llamarse lo que hoy entendemos por Portland. La patente de Aspdin no protegía, desde luego, tal producto, aunque así lo denominase. A partir de esa fecha, se inicia el estudio del conocimiento del mismo. Para ello fueron aplicados los métodos clásicos de la química pura y, con innegables perfeccionamientos en la fabricación, no se llegó, sin embargo, en lo teórico, más que a especulaciones, a veces rigurosamente falsas, sin apoyo experimental. Sin embargo, han quedado aportaciones de hombres tan distinguidos y tan cementeros como Vicat, Michaelis y otros que, no por menos conocidos nuestros, dejan de ser notables.

La segunda etapa la inicia un hombre genial en 1882, Henry Le Chatelier, al introducir, en el campo de la investigación del cemento, los métodos de la mineralogía y de la físico-química, y apoyar sus con-

(*) Ponencia presentada en los II Coloquios de Directores y Técnicos de Fábricas de Cemento. I. T. C. C., marzo 1957.

«Conclusiones sobre base experimental. A la tarea iniciada por Le Chatelier se sumaron y la continuaron investigadores como Tornebohm (1897), Glasenapp, Guttmann (1928), Gilles (1943), que practicaban la observación microscópica por refracción a través de lámina delgada. En 1912, Wetzel, introdujo la técnica de la observación por reflexión sobre superficies pulidas, que ha llegado al más alto desarrollo por los trabajos de Tavasci y sus colaboradores. En este período se identificaron en el clínker componentes mineralógicos, que recibieron los nombres de alita, belita, celita y felita, alrededor de cuya composición giraron las hipótesis que dieron origen a los índices numéricos, a que hemos aludido. Aceptado el clínker como complejo mineralógico, era natural que a él se aplicara la teoría de los equilibrios polifásicos de Gibbs, utilizando como base experimental el «análisis térmico».

Con esta modalidad de trabajo van asociados los nombres de Day, Rankin, Allen, etcétera. Por otra parte, Cobb, Nacken, Dickerhoff emplearon el «análisis térmico» en el estudio de disequilibrios en los sistemas trifásicos y lo aplicaron al conocimiento del clínker.

La utilización de la técnica del estudio de la estructura cristalina por rayos Roentgen (Bragg) y, recientemente, la aplicación del microscopio electrónico, han coronado la obra iniciada por Le Chatelier. Y para hacer más fructíferas las conclusiones que estas técnicas y aparatos de vanguardia puedan ofrecer, se ha contado con las recientes adquisiciones de la físico-química, especialmente en el campo del estudio de equilibrios, en medio líquido fundido, de sistemas polifásicos.

Queremos subrayar la notable aportación representada por los medios ofrecidos por diferentes instituciones científicas de todos los países, y muy especialmente algunas

americanas, tales como: el Laboratorio Geofísico de la Institución Carnegie, la Portland Cement Association y el Bureau of Standards.

Los brillantes resultados obtenidos por esos Centros, así como por otros similares, en otros países, llevan asociados la aportación de gran número de investigadores en este campo especial del cemento, o en ramas generales, cuyas conclusiones se han aplicado aquí. Citemos a Eitel, Bogue, Dahl, Thorvaldson...

El estado actual de nuestro conocimiento «grosso modo», puede condensarse más o menos así: El cemento Portland es una agrupación de individuos mineralógicos distribuidos en fase sólida y vítrea, como consecuencia de un equilibrio «congelado», cuyo proceso de evolución viene definido por la marcha del enfriamiento de que fué objeto el sistema inicial, resultante de haber sido calentado el crudo a la temperatura de sinterización. Ha sido posible ya la identificación de tales individuos mineralógicos, sin género de duda. (Son perfectamente conocidos sus parámetros cristalográficos, así como su composición química).

También es posible ya, predecir el estado final a que se llegaría, si el enfriamiento ocurriera según una serie de estados de equilibrio (composición potencial de Bogue) y aún, gracias a Rankin, Dahl, Metzger y otros, señalar la distribución de los componentes en las dos fases, en el caso de la fabricación industrial.

A partir de la composición global expresada en óxidos, según el uso habitual del análisis químico, y asociándola a otros datos, se han establecido relaciones numéricas que, de modo sencillo, informan de los límites en que puede moverse la composición del clínker y, por consiguiente, del crudo para su fabricación. La evolución de estas relaciones se da a continuación.

Le Chatelier (1867) estableció la expresión:

$$\left(\text{en moles} \right) \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} < 3$$

(aceptaba que el SiO₂ y el Al₂O₃ se combinaban con tres equivalentes de CaO).

$$\left(\text{en moles} \right) \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 - (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)} > 3$$

(La Gehlenita era el límite inferior de combinación del CaO con SiO₂ y Al₂O₃).

Michaelis (1886) por vía puramente empírica definió:

$$\text{Módulo hidráulico} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \text{ (en \%)} ,$$

que fué completada por Kühl (1913), con:

$$\text{Módulo de silicatos} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \text{ (en \%)} ,$$

y en (1926-1931), con:

$$\text{Módulo aluminico} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \text{ (en \%)} .$$

Conceptos sobre los que se han proyectado modificaciones abundantes, con el fin de explicarlos o hacerlos coincidir mejor con hechos o teorías que iban apareciendo. Citaremos en relación con el contenido en cal, a Newberry (1905), que da para la cal máxima:

$$\left| \begin{array}{l} \text{CaO}_{\text{máx}} = 2,70 \text{ SiO}_2 + 1,10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ (en \%)} \\ \hline \text{Hipótesis} \\ \text{SiO}_2 + 3 \text{ CaO} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ CaO} . \end{array} \right|$$

Consecuencia de las investigaciones de Rankin y colaboradores (Al₂O₃ + 3 CaO), y habida cuenta de que en la práctica no

hay presente nunca la cantidad teórica de cal, se llamó «factor de cal» a la relación:

$$\left| \begin{array}{l} \text{Factor de cal} = \frac{\text{CaO} - 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 2,50 \\ \hline \text{Hipótesis} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ CaO} \\ n \text{ SC}_2 + \text{CaO} \end{array} \right|$$

Eckel (1912) definió el:

$$\left| \begin{array}{l} \text{Índice de cementación} = \\ = \frac{2,80 \text{ SiO}_2 + 1,10 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,70 \text{ Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + 1,40} = 1 \\ \hline \text{Hipótesis} \\ \text{SiO}_2 + 3 \text{ CaO} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ CaO} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{ CaO} . \end{array} \right|$$

También las expresiones para el módulo de silicatos y el aluminico han sido objeto de variaciones; así, Nagai (1928-1929) propuso el:

$$\left| \begin{array}{l} \text{Índice de acidez} = \frac{2,80 \text{ SiO}_2}{1,10 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{ Fe}_2\text{O}_3} \\ \text{(en sustitución del módulo de silicatos} \\ \text{de Kühl)} . \end{array} \right|$$

Q. Sestini propuso para el módulo de silicatos la designación del «módulo de fundentes», ya que la fase líquida contiene, predominantemente, aluminatos, propuesta que se completó por el mismo autor con la relación:

$$\left| \begin{array}{l} (1941) \frac{\text{SC}_2 + \text{SC}_3}{\text{FAC}_4 + \text{AC}_3 (+ \text{FC}_2)} \\ \text{(en \% calculado según Bogue)} , \end{array} \right|$$

queriendo dar así, con esta forma del módulo de silicatos, una comparación entre la fase sólida de éstos y la vítrea de los aluminatos.

También se ha encontrado interesante relacionar el contenido en SiO₂ con la alúmi-

na solamente, y así Meade (1926) llamó a la relación:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \text{Índice de actividad,}$$

ya que en el endurecimiento del cemento entran en juego, en primer lugar y muy rápidamente, los aluminatos.

Para orientar respecto a algunas propiedades de utilización del cemento, se han propuesto también expresiones que recogen el resultado de la experiencia práctica o el estudio experimental.

Por ejemplo, Grün (1941) definió el módulo de agresión

$$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3} \text{ (en \%)}.$$

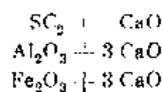
como medida de resistencia a los agentes químicos (sulfatos).

El empleo de estos índices o módulos significa la búsqueda de una correlación entre la composición química y las propiedades técnicas del cemento y, además, su evaluación cuantitativa, limitando las cantidades relativas de los elementos que lo forman.

Ya hemos visto que Le Chatelier fué el primero en fijar límites para la cal. La experiencia ha probado que el más importante es el límite superior, ya que, si es cierto que un alto contenido en cal (a igualdad de las condiciones de fabricación) da mejor cemento, también lo es que aparece el peligro de expansión. Ha habido intento de fijar numéricamente ese límite superior, p. e., en las expresiones ya citadas de Newberry y Eckel, y Hendrickx (1912) estableció que el máximo contenido en cal, aceptable prácticamente, era:

$$\text{CaO}_{\text{máx}} = 2,33 \text{ SiO}_2 + 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1,05 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

Hipótesis



que Duchez modificó corrigiendo a 2,35 el índice para el SiO₂.

Kühl (1922), a la vista de los análisis de una serie de cementos, considerados como los mejores, quiso establecer la fórmula que diera la expresión «correcta» para el contenido en cal. Su fórmula concordaba bastante bien con la de Eckel, sólo que eliminando la presencia del MgO:

$$\text{CaO}_{\text{máx}} = 2,80 \text{ SiO}_2 + 1,10 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,70 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

Guttman y Gille, simultáneamente con H. Kühl, probaban que, en el estado actual de nuestros conocimientos acerca de la constitución del cemento Portland, había la posibilidad de establecer la máxima cantidad de cal que podían combinar los elementos hidráulicos. Aceptaba que en los cementos ricos en alúmina existía FAC₄ y AC₃, y en los ricos en hierro, FAC₄ y FeC₂, y, por tanto, establecía:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) Para } \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,64 \text{ Fe}_2\text{O}_3, \\ \frac{1,07 \text{ CaO} - (0,38 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 1,76 \text{ Al}_2\text{O}_3)}{\text{SiO}_2} = 3 \\ \text{b) Para } \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0,64 \text{ Fe}_2\text{O}_3, \\ \frac{1,07 \text{ CaO} - (0,75 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 1,17 \text{ Al}_2\text{O}_3)}{\text{SiO}_2} = 3 \end{array} \right\}$$

En 1930 H. Kühl llegó a la conclusión de que para el enjuiciamiento del cemento importa menos el valor absoluto de la cal que la relación entre la cal existente en el clínker y el máximo contenido posible de ella, y así definió el grado de saturación de la cal (Kalksättigungsgrad):

$$\text{Sat}_{\text{(Kühl)}} = \frac{100 \text{ CaO}}{2,80 \text{ SiO}_2 + 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,70 \text{ Fe}_2\text{O}_3}$$

Que tal definición era solicitada por la industria del cemento, lo prueba el hecho de que, independientemente de H. Kühl, en

América, Rordam (1930) estableció la llamada por él:

$$\text{lime saturation ratio} = \frac{\text{«actual lime»}}{\text{«maximum lime»}}$$

que se diferencia de la expresión de Kühl en el coeficiente para el Fe_2O_3 . La diferencia entre ambos estriba en que Rordam, de acuerdo con la fórmula de composición potencial de Bogue, acepta que la alúmina y el hierro se distribuyen en FAC_4 y AC_3 . Como de modo formal el FAC_4 equivale a AC_3 y FC , se explica fácilmente la diferencia con Bogue, que establece en su fórmula la distribución del Al_2O_3 y Fe_2O_3 en los compuestos FC_2 y AC_3 .

La discusión acerca de la mejor adaptabilidad a las exigencias prácticas, ha sido amplia. Ni una ni otra de las dos definiciones se adaptan bien a los resultados obtenidos por la experiencia; pero, sin duda, cualquiera de ellas engloba y resume, con más o menos exactitud, las relaciones ponderales de los óxidos que componen los compuestos mineralógicos existentes. Nosotros, como cementeros, hemos creído encontrar en tal expresión un buen elemento de trabajo.

Por otra parte, es sencillísimo llegar a la expresión:

$$\left. \begin{aligned} \text{Sat}_{\text{Rordam}} &= f(\text{H}, \text{SI}, \text{AL}) = \\ &= \frac{\text{H}(\text{SI} \cdot \text{AL} + \text{SI} + \text{AL} + 1)}{2,80(\text{SI} \cdot \text{AL} + \text{SI}) + 1,65 \text{AL} + 0,35} \times 100, \end{aligned} \right\}$$

que relaciona el índice de saturación por la cal con los módulos hidráulicos, de silicatos y de alúmina, justificando así la razón de estimar nosotros en más ese índice, ya que resume en una sola expresión la exigencia de satisfacer a un valor particular de cada uno de los tres parámetros: H (módulo hidráulico), SI (módulo de silicatos), AL (módulo de alúmina o de fundentes).

Si al concepto de índice de saturación por la cal, unimos la descripción del contenido potencial de los compuestos mineralógicos según Bogue, estimamos que el director de una fábrica de cemento Portland queda, digamos, modernamente utillado para la faceta orientadora y de control, en el aspecto físico-químico del clinker que quiere conseguir.

Algo parecido a esta creencia viene ocurriendo en los Pliegos Oficiales de Condiciones, ya que en algunos aparecen exigencias relativas a la composición potencial, y en otros figuran índices de saturación por la cal, más o menos coincidentes con las definiciones de este concepto, dadas por Kühl o Rordam.

Como sabéis todos perfectamente, el cálculo de la composición potencial está basado en que los componentes mayores son SC_3 , SC_2 , FAC_4 , AC_3 y su deducción numérica está descrita en «The Chemistry of Portland Cement» de R. H. Bogue (pág. 184, Rheinhold Publishing 1947). En esa misma obra (hay una buena traducción al castellano, hecha por un cementero, el ingeniero D. Manuel Benítez) se incluye también el sistema de representación de Dahl y su fórmula de cálculo, que, unidos a consideraciones de cristalización, deducidas del diagrama de Rankin, permiten llegar a conclusiones acerca de la distribución y composición de las fases sólida y vítrea en el clinker y, con ello, a una más completa información acerca de las posibles características de este material.

La aplicación del método de Dahl resultaría muy compleja para el uso habitual del Director de fábrica, pero quizá le pareciera mucho más difícil a uno de hace cuarenta años llegar a conseguir, de modo tan sencillo como nosotros «leer» «a priori», propiedades del cemento en fabricación, con tanta facilidad y seguridad. Como en este caso, es de esperar que se simplifiquen las cosas

y algún día haya un modo de conocer la distribución de los componentes con la misma facilidad que la composición potencial.

Podéis figuraros todos que no olvido que con sólo la información de las condiciones, digamos *químicas* y estructurales del clínker o cemento, y por tanto del crudo a cozer, no se obtiene ya todo lo que hace falta. Desgraciadamente hay otras abundantes variables, tales como finura de molido, homogeneización, cenizas del combustible, características del mismo, etc., que requieren atención muy considerable.

Explicado, o querido explicar, por qué me he interesado por ambos conceptos, *composición potencial e índice de saturación*, por razón de mi trabajo, me interesó además poder llegar a deducir rápidamente valores particulares de estos parámetros, en gran número de casos. De ello nació el dispositivo que da título a este Coloquio y que hemos descrito en la publicación número 177, de este Instituto. No hace falta que insista demasiado sobre el carácter, sólo aproximado, de las lecturas que con él se realizan; también es sólo aproximado el carácter orientador de los conceptos que empleamos.

Quiero señalar aquí que, aunque en el trabajo referido no lo haya indicado de modo expreso, el límite de saturación que se lee es el de Rordam, pero también puede leerse de modo directo el de Kühl.

Basta modificar un poco las operaciones descritas en la publicación, en lo que se refiere al concepto de la cal absorbida por el Al_2O_3 y el Fe_2O_3 .

Para el caso de que nos interese el índice $Sat_{Kühl}$, se lleva la referencia del cursor sobre la escala del Al_2O_3 , hasta el valor correspondiente del análisis. Se corre la reglilla hasta hacer coincidir el O, de la escala del SO_3 con referencia del cursor, y sobre esta escala ha de leerse el contenido en Fe_2O_3 . Es

posible hacerlo así aprovechando que las relaciones ponderales de combinación para este caso:

$$\frac{CaO}{SO_3} = \frac{56,07}{80,06} = 0,7003$$

$$\frac{2 CaO}{Fe_2O_3} = \frac{112,14}{159,68} = 0,7022$$

son aceptablemente iguales, para una lectura sobre las escalas de la regla.

De la comodidad de su empleo quiero señalaros solamente el buen número de multiplicaciones, sumas y divisiones que me ahorró, cuando quise, por ejemplo, obtener los coeficientes para los cementos españoles en la fórmula de Bogue:

$$C_{28} = a. SC_3 + b. SC_2 + c. FAC_4 + d. AC_3$$

y aún el intento de hallar la función empírica que pudiera dar forma explícita a:

$$C_{28} = f(Sat_{Rordam})$$

Para ofrecer os un ejemplo de utilización del cálculo en el proceso de fabricación, supongamos que quiere determinarse un crudo que dé un clínker o cemento definido así:

Cemento o clínker caracterizado por		Con el dispositivo de cálculo que consideramos, se obtiene por lectura directa	
SC ₃ ...	49	CaO .. =	65,4
SC ₂ ...	26	SiO ₂ .. =	22,0
FAC ₄ ..	9	Al ₂ O ₃ .. =	6,4
AC ₃ ..	12	Fe ₂ O ₃ .. =	3,0
(SO ₄ Ca) ..	2,5	SO ₃ .. =	1,75
Otros ..	1,50	Otros .. =	1,50
	100,00		100,05

CaO comb. 65,4 —
— 0,75 = 64,65
Sat. = 88 %

y supongamos que ha de obtenerse de una mezcla de marga y caliza definidas por su análisis químico:

	caliza x_1	marga x_2	
Pérdida al fuego.	42,30	37,10	
Fe ₂ O ₃	0,80	2,10	x_1 y x_2 serán las cantidades que han de tomarse de caliza y marga, respectivamente.
Al ₂ O ₃	0,50	4,10	
SiO ₂	1,30	20,20	
CaO.....	54,90	34,70	
MgO.....	0,20	1,00	
Otros.....	0,50	0,80	
	100,00	100,00	

x_1 y x_2 pueden deducirse así, según un modo de calcular mío (que no se ha publicado):

$$\left[\frac{88}{100} (2,80 \text{ SiO}_2 + 1,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{ Fe}_2\text{O}_3) - \text{CaO} \right] x_2 = 0$$

$$\left[\begin{array}{l} 0,88 (2,80 \times 1,30 + 1,65 \times \\ \times 0,50 + 0,35 \times 0,30) \\ \text{directamente de la regla} = 3,96 \end{array} \right] x_1 +$$

$$+ \left[\begin{array}{l} 0,88 (2,80 \times 1,30 + 1,65 \times \\ \times 4,10 + 0,35 \times 2,10) \\ \text{con la regla de cálculo} = 56 \end{array} \right] x_2 - 34,70 = 0$$

haciendo operaciones

$$\begin{aligned} (3,96 - 54,90) x_1 + (56 - 34,70) x_2 &= 0 \\ 51,94 x_1 + 21,3 x_2 &= 0 \\ x_1 + x_2 &= 100, \end{aligned}$$

que resuelto da:

$$x_2 = \frac{100}{1,41} = 70,92$$

$$x_1 = 19,08$$

Termino, pues no quiero agotar vuestra atención, señalando solamente que, si bien el estado actual del conocimiento del cemento Portland alcanza un grado de perfección insospechado—si se piensa en las gigantes-

cas dificultades de abordar el estudio de un sistema de tal complejidad—, uno no puede por menos de imaginar que todavía ha de incorporar nuevas y hermosas conclusiones, gracias al pujante estudio actual de los temas relacionados con el estado sólido. Ya hoy, gracias a sus adquisiciones, en relación a la estabilidad de la estructura cristalina, a la consideración de los defectos reticulares, al desequilibrio que supone la existencia de caras libres, aristas, etc., pueden explicarse, mucho más sencillamente que antes, fenómenos que pueden ir, desde la velocidad de disolución de un cristal, hasta detallar peculiaridades de la molienda fina, pasando por dar explicación satisfactoria al bajísimo coeficiente de resistencia a la rotura de los cristales, si se compara con la que ofrecerían cumpliéndose las condiciones teóricas, previstas por la física reticular.

En relación con el tema que hoy hemos considerado, ¿será absurdo imaginar que algún día queden explicadas gran número de propiedades con un índice que ligue, por ejemplo, los parámetros cristalográficos de los componentes mineralógicos del clínker o cemento, con, digamos, su hidraulicidad y propiedades anejas?

Si el fenómeno de fraguado y endurecimiento se produce en el sistema cemento-agua de modo espontáneo, con aumento, por tanto, de entropía, lo que significa, en otras palabras, desplazamiento hacia la forma más estable, ¿no os parece que, si esa estabilidad está relacionada con la forma cristalina, se podrá llegar a expresar el fenómeno de fraguado y endurecimiento en términos cristalográficos, quizá en números en los que jugarán un papel importante datos relativos a órdenes, grados de simetría, etc.?

Entonces, con un dispositivo de cálculo, que a otro cementero se le ocurriera, sí que podrían contarse cosas... y rápidamente.