

sobre la estructura del clínker de cemento portland

trabajo presentado en la III reunión internacional sobre reactividad de sólidos, con este mismo título

J. CALLEJA CARRETE
doctor en ciencias químicas

SINOPSIS

Estudiada por el autor, en dos trabajos, la distribución heterogénea de la cal libre, así como la de otros componentes de carácter ácido y fundente, en los gránulos de clínker de cemento portland, al considerar en ellos zonas externas, intermedias e internas, se confirman y amplían en la presente comunicación los resultados anteriormente obtenidos.

Para ello se ha utilizado un método de trabajo distinto, que permite comprobar dos de las conclusiones emitidas previamente como eventuales.

Los resultados hallados permiten apreciar un desigual reparto de componentes químicos entre las distintas zonas de los gránulos de clínker, en el sentido de que en las capas externas de éstos abundan más los fundentes y, por tanto, los aluminatos y aluminoferritos cálcicos, así como la magnesia, mientras en el interior son más abundantes la sílice, el silicato bicálcico y la cal libre.

Los módulos hidráulico, silíceo y de fundentes, así como los porcentajes de fase líquida dados por las fórmulas de Lea y Parker, varían, de acuerdo con lo anterior, en la forma previsible.

1.—INTRODUCCION.

En trabajos anteriores, cuyos resultados y conclusiones dieron lugar a la realización del presente, se pusieron de manifiesto dos hechos muy notorios: uno, el de la distribución heterogénea de la cal libre en los gránulos de clínker, cuando en ellos se consideran tres zonas diferentes: una cortical o periférica, otra intermedia y otra interna o nuclear. De tal manera, que la cal no combinada es más abundante en las zonas nucleares, donde alcanza valores máximos, que en las zonas periféricas, en las que es poco abundante o inexistente (1).

Una posible explicación inmediata del hecho podría ser la de la meteorización de los gránulos. En efecto, por exposición a la intemperie, o por rociado del clínker con agua a la salida del horno, como suele practicarse a veces en algunas fábricas, todo o gran parte del CaO libre de la zona cortical podría transformarse en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, primero y en CaCO_3 , después. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$, al igual que el CaO, es

detectable por el método analítico que se empleaba (2); no así el CaCO_3 , lo cual daría una idea del porqué de la escasez o inexistencia del CaO libre en las zonas periféricas de los gránulos de clínker, cuando éstos han estado expuestos a una intensa meteorización.

Pero es el caso que este hecho se presenta también en clínkeres que no han sido templados, e incluso que no han tenido tiempo ni ocasión de meteorizarse. Cuanto más que, dada la compacidad y escasa porosidad de la parte externa de los gránulos de clínker, la meteorización sólo afectaría a una capa de un espesor despreciable. En todo caso, en clínkeres con escasísima o nula proporción de cal libre en la periferia, no se han hallado para ésta valores de la pérdida al fuego que hagan aceptable la idea de la meteorización.

Dada la heterogeneidad de distribución de la cal libre en la forma expuesta, como hecho general no atribuible a causas externas ajenas al propio clínker, era lógico admitir la heterogeneidad de otros de los restantes compo-

nentes de aquél, particularmente de los de carácter ácido (silice) y de los de tipo juntamente ácido y fundente (alúmina y óxido férrico).

A esta heterogeneidad se refieren los resultados del otro trabajo antes mencionado (3), los cuales pueden resumirse así:

En las zonas corticales de los gránulos de clínker existe una mayor cantidad de alúmina y óxido férrico que en las zonas internas. La suma de sesquióxidos es mayor en las primeras que en las segundas. Por el contrario, en éstas abunda más la cal libre y la silice. En consecuencia, los módulos de ambas zonas difieren en la forma que es previsible, según lo que queda expuesto.

Estos resultados pueden tener también una explicación lógica, admitiendo una acumulación de cenizas del combustible, de naturaleza arcillosa, en la parte externa de los gránulos, o bien una falta de homogeneidad en el crudo.

De hecho, se ha comprobado que las cenizas del carbón forman a veces, alrededor de los gránulos de clínker, una película o costra, cuya composición es distinta de la composición media de aquéllos.

Incluso en el proceso de vía húmeda, utilizando combustibles muy impuros, se han encontrado gránulos de clínker heterogéneos, con zonas bicálcicas de varios milímetros. Estas presentan, en general, una coloración amarillenta, explicable si se admite que las cenizas que se depositan sobre el clínker contienen aún carbono sin quemar, el cual produce una reducción parcial del óxido férrico a ferroso, en el lugar en que se fijan (4).

Con combustibles de menor contenido en cenizas (25 %), el riesgo de formación de zonas bicálcicas es menor, encontrándose, a veces, en la parte periférica de los gránulos, estrechas fajas de silicato bicálcico, en forma de arco de círculo, a poca distancia del borde. El que, sin embargo, no sea fácil, según Lhopitalier y James (4), observar con el microscopio estas zonas bicálcicas características de un recubrimiento por cenizas en el curso de la formación del gránulo de clínker, puede ser un índice de que la mezcla de aquéllas con el

crudo es íntima, resultando un conjunto homogéneo.

Este es tanto más fácil de lograr cuando las cenizas no son ni demasiado arcillosas ni demasiado calcáreas. Las primeras reducen los módulos hidráulico, silícico y de fundentes en zonas del clínker en que, como consecuencia, aparecen formaciones alíticas y belíticas rodeadas de una costra de silicato bicálcico, debido, tal vez, al escaso tiempo de contacto entre la ceniza y el material que se clínkeriza.

Si la ceniza es calcárea y no se mezcla homogéneamente con el crudo, alrededor de los gránulos se forma una costra de material de elevado contenido en cal, la cual se desprende en forma pulverulenta, por fricción. Cuando el contenido en cal de las cenizas no es muy elevado, apenas influyen éstas en la calidad del clínker, puesto que el enriquecimiento en cal sólo afecta a la superficie del material. Su costra presenta una proporción de cal muchísimo mayor en su parte interna que en el exterior (5).

La explicación de la formación de las fajas de silicato bicálcico en forma de arco de círculo, cuando son fácilmente observables, es la siguiente: al recubrirse de cenizas un gránulo de clínker se produce una zona belítica; si se forma después otra capa más externa de crudo normal, ésta da lugar a una zona relativamente más alítica. Ello puede suceder por una parada momentánea del horno. En general, con combustibles de pocas cenizas el clínker es más homogéneo.

De lo expuesto se deduce que el fenómeno de la heterogeneidad no es atribuible en exclusiva, ni a las cenizas, ni a la falta de homogeneidad del crudo; si bien ambos, y en particular la acumulación de aquéllas en la parte externa de los gránulos, pueden contribuir a acentuarlo.

Lo primero, porque el hecho se da también en gránulos de clínker cocido con fuel-oil, combustible prácticamente exento de cenizas, como se ha podido constatar.

Lo segundo, porque, estadísticamente, la falta de homogeneidad del crudo debería

obrar unas veces en un sentido y otras en otro. Y porque el fenómeno se presenta tanto en clínkeres obtenidos por vía seca, la homogeneidad de cuyos crudos puede a veces considerarse dudosa, como en clínkeres fabricados por vía húmeda, cuyos crudos son homogéneos por excelencia. Y, además, porque las citadas heterogeneidades se producen también en clínkeres de cemento natural, en cuya obtención no intervienen procesos de dosificación, mezcla y homogeneización.

Se trata, pues, como en el caso de la heterogeneidad de cal libre, de un hecho general inherente al propio clínker.

La heterogeneidad de distribución de componentes "ácidos" y "fundentes" en los gránulos de clínker presenta las siguientes características: en el centro de los gránulos suele apreciarse, a veces, sílice libre, la cual se manifiesta, según Tavasci (6), por la presencia de espacios cuyos contornos constituyen una costra de silicato bicálcico. Es un hecho general que los gránulos de clínker son más compactos exterior que interiormente, debido a una mayor abundancia de celita, es decir, de alúmina y óxido férrico en las zonas más externas. En cuanto a los dos componentes de la celita, el oscuro (aluminato tricálcico) y el claro (aluminoferrito tetracálcico), Tavasci señala para ellos una distribución heterogénea, según se trate de fase vítrea periférica o interior. Incluso los pequeños cristales que denotan un principio de cristalización, y cuya existencia ha podido ser demostrada, escasean más en las zonas corticales de los gránulos, aumentando su frecuencia a medida que la observación se dirige hacia el centro de los mismos (7) y (8).

2.—PARTE EXPERIMENTAL.

A) Preparación de las muestras, técnicas operatorias y método de análisis.

En el segundo de los trabajos antes citados, cuyos resultados quedan brevemente reseñados en la introducción, se consideraban sólo dos zonas en cada gránulo de clínker, por las razones que en su lugar se exponían (3): la cortical y la interna, siendo arbitrarias en cada caso las magnitudes tanto absolutas como relativas de una y otra. Al confirmarse

en todos los casos los resultados experimentales, ello probaba de una manera indirecta que las heterogeneidades en la composición de los gránulos se manifestaban de manera continua, según las direcciones radiales de los mismos.

En el presente caso, y con objeto de confirmar los hechos de una manera más directa, se ha procedido de modo distinto en cuanto a la separación de las distintas zonas de los gránulos, considerando tres, en lugar de dos.

Se han realizado experiencias con un solo gránulo de clínker, y otras con grupos de dos a seis gránulos, todos ellos análogos en cuanto a tamaño y forma (sensiblemente esférica). Tanto en unas como en otras se sometía a los gránulos a una calcinación previa a 1.000° C, hasta constancia de peso, tomando nota de éste. A continuación se exponían a un primer tratamiento con ácido clorhídrico, en caliente y con agitación, a fin de que el ataque fuese lo más regular posible y produjese la disolución de sucesivas capas concéntricas.

Una vez se consideraba terminado este primer tratamiento, se separaban los gránulos del medio clorhídrico, se lavaban a fondo con alcohol absoluto, hasta total separación de los productos de ataque sueltos, pero adheridos a la superficie de los gránulos, y se juntaban los líquidos de lavado con la disolución clorhídrica resultante del ataque. En el conjunto se verificaba el análisis, con arreglo al método clásico (9).

El gránulo restante, perfectamente lavado, se sometía a una nueva calcinación a 1.000° C, hasta peso constante, anotándose este segundo peso. La diferencia entre la primera y segunda pesadas se consideraba como peso de la muestra disuelta.

A continuación se sometía el gránulo a un segundo tratamiento ácido, con las mismas características del primero. El tercero y último ataque se prolongaba hasta la total disolución del gránulo restante.

En caso de rotura de algún gránulo, la cual podría desvirtuar los resultados al pasar a la disolución partes del mismo, no correspondientes a la zona considerada en el momento, se rechazaba la experiencia.

Se obtenían así tres líquidos conteniendo las cantidades disueltas en cada tratamiento sucesivo. Variando el tiempo de cada uno de ellos, a constancia de las demás condiciones de trabajo, se conseguía variar el espesor de cada capa atacada y, por tanto, el tamaño relativo de una a otra de las tres consideradas: la correspondiente al primer ataque, la del segundo y la del tercero.

Se procuró que las cantidades del material disuelto en cada caso fuesen análogas a las que para cada componente a determinar fija el método analítico empleado, diluyendo los líquidos problema en la medida conveniente para conseguir tal fin, cuando era necesario.

Este procedimiento tiene la ventaja, respecto del empleado con anterioridad (3), de que las muestras son más representativas de las zonas a las que corresponden, por cuanto que el ataque químico es bastante uniforme y concéntrico y, variando el tiempo del mismo, se puede regular mejor, como queda dicho, el espesor a que afecta cada uno de los tres tratamientos sucesivos con ácido clorhídrico. En la separación de muestras por medios mecánicos (3), estas condiciones no podían darse.

En cambio, tiene el inconveniente de no poderse determinar la cal libre ni la pérdida al fuego de cada muestra.

La variación de la cal libre según las distintas zonas del gránulo ya nos es conocida (1), y no tendría otro interés en el caso presente, que el de poder determinar, con mayor precisión y veracidad, tal como ocurría en (3), la composición potencial calculada de cada una de las zonas del gránulo. La variación de la pérdida al fuego es escasa y dice muy poco, como ya se comprobó (3).

B) Resultados.

Se han estudiado diversos clínkeres de cemento portland cocidos, unos con carbón, otros con fuel-oil y otros con mezclas de carbón y fuel-oil. De igual manera, unos fueron obtenidos por el proceso de vía húmeda y otros por el de vía seca.

En los cuadros siguientes se dan los resultados del análisis químico, de los índices y

módulos usuales en la química del cemento, de la composición potencial calculada siguiendo el método de Bogue (10) y de la fase líquida formada en el proceso de la clínkerización, a las tres temperaturas que indican las fórmulas de Lea y Parker, cuando éstas son aplicables*. Por lo que se refiere al análisis químico, los valores indicados en los cuadros son la media de dos determinaciones concordantes. Se siguió la norma de, en casos de discrepancia, proceder a una tercera determinación y rechazar la experiencia, si ello era aconsejable.

a) Clínker cocido con carbón.

Los resultados se dan en los cuadros 1 a 4. En el primero se exponen los datos analíticos correspondientes a tres ataques sucesivos de cada uno de seis gránulos análogos, así como las cifras medias relativas a dichos ataques.

En el segundo constan los módulos hidráulicos, silíceo y de fundentes:

$$MH = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

$$MF = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

el porcentaje de fase líquida a las tres temperaturas señaladas, según las fórmulas de Lea y Parker (11)**:

$$a \ 1340^\circ C: FL = 6,1 Fe_2O_3 + MgO$$

$$a \ 1400^\circ C: FL = 2,95 Al_2O_3 + 2,2 Fe_2O_3 + MgO$$

$$a \ 1450^\circ C: FL = 3,0 Al_2O_3 + 2,25 Fe_2O_3 + MgO$$

y la composición potencial porcentual, según las fórmulas de Bogue (10)***:

$$C_2S = 4,07 CaO - 7,60 SiO_2 - 1,43 Fe_2O_3 - 6,72 Al_2O_3$$

$$C_2S = 2,87 SiO_2 - 0,754 C_2S$$

$$C_1A = 2,65 Al_2O_3 - 1,69 Fe_2O_3$$

$$C_1AF = 3,04 Fe_2O_3$$

* Siempre que la relación Al_2O_3/Fe_2O_3 es superior a 1,39.

** Sin tener en cuenta los álcalis.

*** Sin tener en cuenta la cal libre.

Todos los cálculos corresponden a los datos del cuadro primero.

En el cuadro tercero constan los datos analíticos de los tres ataques sucesivos de seis muestras constituidas respectivamente por un número de gránulos variable de uno a seis, así como las cifras medias correspondientes.

El cuadro cuarto, equivalente al segundo, corresponde a los mismos cálculos efectuados con los datos del tercero.

b) Clinker cocido con carbón y fuel-oil.

Los resultados analíticos figuran en el cuadro quinto y se refieren a los tres ataques de las muestras constituidas por uno y seis gránulos, respectivamente, así como a los valores medios.

En el cuadro sexto se dan los resultados calculados con los datos analíticos anteriores.

c) Clinker cocido con fuel-oil.

Los datos analíticos constan en los cuadros 7 y 9, análogos a los cuadros 1 y 3; los datos calculados se dan en los 8 y 10, equivalentes a los 2 y 4.

Los cuadros 11 y 12, equivalentes a los 5 y 6, se refieren a otro clinker de distinta procedencia.

Debe advertirse que en los cuadros 8 y 10 faltan por consignar algunos datos relativos a fase líquida, a causa de que, al ser la relación A/F (Al_2O_3/Fe_2O_3) inferior a 1,38 en los correspondientes casos, no son aplicables a los mismos las fórmulas de Lea y Parker.

De igual manera, los espacios sin cubrir, relativos a la composición potencial, en los cuadros 2 y 4, se deben a que, utilizando las fórmulas de Bogue, resultan valores negativos para el C.S, lo que indica que aquéllas no son aplicables.

De la consideración de los resultados que quedan expuestos se desprende una serie de

hechos que se ponen de manifiesto en lo que sigue. Como puede comprobarse, son independientes del tipo de combustible o mezcla de combustibles empleados en la cocción del clinker, así como de la modalidad del proceso utilizado en su fabricación (vía seca o vía húmeda). Estos hechos se aprecian, tanto en la mayoría de los valores aislados hallados para uno o varios gránulos, como en las cifras medias.

En primer lugar se observa un aumento de sílice a medida que el ataque químico profundiza hacia el interior de los gránulos.

En segundo lugar queda de manifiesto una disminución de óxido férrico y de alúmina, conforme el ataque químico avanza en la dirección señalada. Consecuencia de ello es que la suma de sesquióxidos R_2O_3 sigue la misma ley de variación.

También la magnesia parece tender a disminuir cuando la zona considerada se adentra hacia el centro del gránulo.

Por el contrario, el SO_2 parece tender a aumentar hacia dicho centro.

Respecto de la cal total, nada puede decirse, si bien parece que no se observan apenas variaciones dignas de consideración.

Las diferencias que se aprecian entre los valores de las columnas que se refieren a los primeros ataques, y lo mismo por lo que respecta a los segundos y terceros, para distintos gránulos o grupos de gránulos, se deben a que, en cada caso, son diferentes los espesores de las zonas atacadas en primero, segundo y tercer lugar, respectivamente, como consecuencia de la distinta duración de dichos ataques.

Pero las diferencias halladas entre el primer ataque y el segundo, y entre éste y el tercero, son, en general, siempre del mismo signo para cada componente analizado, constituyendo esto una prueba de la variación continua del porcentaje de dichos componentes, a lo largo de las direcciones radiales de los gránulos.

CUADRO 1

Clinker de vía húmeda cocido con carbón.

Composición %	1 GRANULO			MEDIAS																	
	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º															
RI	0,34	0,29	0,13	1,23	0,29	0,20	1,85	0,37	0,31	0,33	0,61	0,20	0,24	0,52	0,22	0,44	0,75	0,31	0,76	0,47	0,23
SiO ₂	18,15	20,72	20,86	17,60	20,20	21,19	16,86	20,95	21,55	20,55	21,05	21,20	18,25	20,35	21,20	19,40	21,05	21,75	18,47	20,72	21,39
Fe ₂ O ₃	2,65	2,08	1,87	2,46	1,98	3,00	3,02	2,26	1,97	2,51	2,30	2,31	2,55	2,24	2,11	2,46	2,63	2,41	2,61	2,23	2,11
Al ₂ O ₃	7,01	6,35	5,94	7,93	6,20	6,03	8,44	6,32	5,77	7,28	6,20	5,78	7,53	7,07	6,34	7,11	6,30	5,66	7,36	6,41	5,92
R ₂ O ₃	9,66	8,44	7,81	10,44	8,19	8,03	11,46	8,38	7,74	9,80	8,90	8,09	10,08	9,31	8,45	9,57	8,93	8,07	10,17	8,66	8,09
CaO	67,00	64,55	66,20	66,30	67,35	65,78	65,55	64,50	65,50	64,80	65,36	65,55	66,60	65,16	65,50	66,10	64,40	65,50	66,06	65,55	65,67
MgO	2,90	3,56	2,44	2,66	2,44	2,40	2,66	1,56	2,58	2,67	2,67	2,42	2,62	2,85	2,44	2,62	2,82	2,45	2,69	2,65	2,45
SO ₃	1,21	1,53	1,59	0,85	0,91	1,32	0,77	1,33	1,66	0,88	1,04	1,56	1,21	1,15	1,28	0,93	1,05	1,28	0,97	1,17	1,45

CUADRO 2

Clinker de vía húmeda cocido con carbón.

Datos calculados	1 GRANULO			MEDIAS																		
	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º																
Módulos:																						
MH	2,41	2,21	2,31	2,36	2,37	2,26	2,31	2,25	2,24	2,13	2,21	2,24	2,35	2,20	2,21	2,28	2,15	2,20	2,31	2,23	2,24	
MS	1,88	2,45	2,67	1,68	2,46	2,61	1,47	3,44	2,78	2,10	2,48	2,62	1,82	2,18	2,51	2,03	2,35	2,69	1,83	2,39	2,65	
MF	2,84	3,06	3,18	3,24	3,11	3,01	2,79	2,80	2,93	2,90	2,69	2,60	2,96	3,16	3,00	2,89	2,39	2,35	2,89	2,86	2,83	
Fase líquida:																						
A 1.340° C	19,1	16,3	13,8	17,7	14,6	14,6	21,1	15,3	14,6	18,0	16,7	16,5	18,2	16,5	15,3	17,8	18,9	17,2	18,5	16,4	15,3	
A 1.400° C	29,4	26,9	24,1	31,6	25,1	24,6	34,2	25,2	23,9	29,7	26,0	24,6	30,4	28,6	25,8	29,0	27,2	24,5	30,7	26,5	24,6	
A 1.450° C	29,9	27,3	24,5	32,1	25,5	25,0	34,8	25,6	24,3	30,2	26,4	25,0	31,0	29,1	26,2	29,5	27,6	24,9	31,2	26,9	25,0	
Composición potencial:																						
C ₂ S	—	59,5	68,3	—	76,1	63,3	—	65,7	61,2	55,0	61,1	63,5	—	59,3	59,3	70,3	56,0	59,8	62,6	63,0	62,7	
C ₃ S	—	14,6	8,4	—	0,6	13,1	—	10,6	15,7	17,5	14,4	13,0	—	13,3	15,7	2,7	18,2	17,3	10,1	11,9	13,9	
C ₄ A	—	13,3	12,6	—	13,1	12,6	—	12,9	12,0	15,1	12,5	11,4	—	14,9	13,2	14,7	12,3	10,9	15,1	13,2	12,1	
C ₄ AF	—	6,3	5,7	—	6,1	6,1	—	6,9	6,0	7,6	7,0	7,0	—	6,8	6,4	7,5	8,0	7,3	7,6	6,8	6,4	
Grado de saturación en cal.	111	97	100	111	104	98	109	99	95	96	97	97	109	98	95	104	95	95	107	98	97	

CUADRO 3

Clinker de vía húmeda cocido con carbón.

Composición %	1 GRANULO			2 GRANULOS			3 GRANULOS			4 GRANULOS			5 GRANULOS			6 GRANULOS			MEDIAS		
	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º
RI	0,75	0,78	0,29	0,82	1,75	0,33	0,92	0,55	0,07	0,20	0,29	0,93	0,28	0,43	—	0,11	0,12	0,09	0,48	0,85	0,29
SiO ₂	19,02	20,21	21,13	18,87	19,95	21,25	18,85	20,80	21,00	19,63	21,10	21,08	19,86	20,90	21,08	19,45	20,87	20,71	19,24	20,64	21,04
Fe ₂ O ₃	2,73	1,88	1,85	2,49	1,86	1,83	2,47	2,00	1,95	2,32	1,98	1,97	2,46	1,99	2,20	2,39	2,09	2,00	2,48	1,97	1,97
Al ₂ O ₃	7,22	7,05	5,28	7,41	5,70	5,64	7,71	5,98	5,98	7,18	6,52	5,77	7,12	6,41	5,89	7,20	6,40	6,02	7,31	6,34	5,76
R ₂ O	9,85	8,93	7,13	9,90	7,66	7,47	10,18	7,98	7,83	9,50	8,50	7,74	9,57	8,40	8,09	9,59	8,49	8,02	9,78	8,31	7,73
CaO	65,50	66,00	66,51	66,80	66,48	66,04	65,80	66,10	66,05	66,30	65,31	65,46	65,85	66,20	66,25	66,45	66,00	65,95	66,12	66,02	66,04
MgO	2,56	2,44	2,28	2,52	2,34	2,38	2,44	2,38	2,34	2,40	2,36	2,14	2,60	2,04	2,24	2,48	2,39	2,44	2,50	2,33	2,30
SO ₂	1,19	0,83	1,72	0,84	1,07	1,57	0,95	1,21	1,88	1,00	1,31	1,44	0,82	1,38	1,48	0,94	1,14	1,50	0,94	1,16	1,56

CUADRO 4

Clinker de vía húmeda cocido con carbón.

Datos calculados	1 GRANULO			2 GRANULOS			3 GRANULOS			4 GRANULOS			5 GRANULOS			6 GRANULOS			MEDIAS		
	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º
Módulos:	2,26	2,26	2,25	2,34	2,42	2,80	2,27	2,30	2,28	2,28	2,21	2,27	2,24	2,26	2,27	2,29	2,25	2,30	2,28	2,28	2,30
MH	1,91	2,26	2,96	1,89	2,64	2,84	1,85	2,61	2,65	2,07	2,48	2,72	2,08	2,49	2,61	2,03	2,46	2,68	1,97	2,49	2,73
MS	2,64	3,75	2,85	2,98	3,06	3,08	3,12	2,99	3,07	3,09	3,29	2,93	2,91	3,22	2,66	3,01	3,06	3,01	2,96	3,23	2,84
MF	19,2	13,9	13,6	17,7	13,7	13,5	17,5	14,6	14,2	16,5	14,4	14,2	17,5	14,2	15,7	17,1	15,1	14,8	17,6	14,3	14,3
Fase líquida:	29,9	27,4	21,9	29,9	23,3	23,0	30,6	24,4	24,3	28,7	26,0	23,5	29,0	25,3	24,5	29,0	25,9	24,0	29,5	25,4	23,6
A 1.340° C	30,4	27,8	22,3	30,4	23,6	23,4	31,1	24,8	24,7	29,2	26,4	23,9	29,5	25,8	24,9	29,5	26,3	25,0	30,0	25,8	24,0
A 1.400° C	69,6	65,0	72,0	—	—	—	66,3	67,9	66,3	69,1	58,3	64,6	66,7	64,7	66,7	70,8	64,0	67,7	68,9	64,1	67,3
A 1.450° C	2,1	9,0	6,4	—	—	—	10,7	8,5	10,3	4,2	16,2	11,8	7,45	11,2	10,2	2,4	11,6	8,4	3,6	11,3	9,6
Composición potencial:	14,5	15,5	10,9	—	—	—	11,9	12,5	12,6	15,1	13,9	12,0	14,7	13,6	11,9	15,0	13,4	12,6	15,1	13,8	12,0
C ₂ S	8,3	5,7	5,6	—	—	—	5,6	6,1	5,9	7,1	6,0	6,0	7,5	6,1	6,7	7,3	6,4	6,1	7,5	6,0	6,9
C ₃ S	104	101	100	107	105	99	104	100	99	103	97	98	101	99	99	104	99	100	104	100	99
Grado de saturación en cal.																					

CUADRO 5

Clinker de vía húmeda cocido con carbón y fuel-oil.

Composición %	1 GRANULO			6 GRANULOS			MEDIAS		
	Ataque			Ataque			Ataque		
	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º
RI	0,57	0,65	0,42	0,38	0,31	0,08	0,48	0,48	0,26
SiO ₂	21,50	24,75	24,87	23,20	23,85	24,50	22,35	24,30	24,69
Fe ₂ O ₃	2,67	2,09	1,99	2,53	2,06	2,11	2,60	2,08	2,05
Al ₂ O ₃	7,28	4,12	4,66	6,26	5,52	5,20	6,77	4,82	4,93
R ₂ O ₃	9,95	6,21	6,05	8,79	7,53	7,31	9,37	6,89	6,98
CaO	65,00	65,20	65,10	65,20	65,85	65,55	65,10	65,52	65,32
MgO	1,96	1,96	1,73	1,44	1,38	1,25	1,70	1,67	1,49
SO ₃	0,15	0,22	0,15	—	0,03	0,28	0,15	0,13	0,21

CUADRO 6

Clinker de vía húmeda cocido con carbón y fuel-oil.

calculados Datos	1 GRANULO			6 GRANULOS			MEDIAS		
	Ataque			Ataque			Ataque		
	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º
Módulos:									
MH	2,07	2,11	2,07	2,04	2,09	2,06	2,05	2,10	2,06
MS	2,18	3,99	3,74	2,64	3,15	3,35	2,40	3,57	3,54
MF	2,73	1,97	2,34	2,47	2,68	2,46	2,60	2,32	2,40
Fase líquida:									
A 1.340° C	18,3	14,7	13,9	16,9	14,0	14,1	17,5	14,3	14,0
A 1.400° C	29,3	18,7	19,9	25,5	22,2	21,2	27,4	20,5	20,5
A 1.450° C	29,8	19,0	20,2	25,9	22,5	21,6	27,9	20,8	20,9
Composición potencial:									
C ₃ S	48,4	46,6	41,8	43,4	45,7	42,6	45,9	46,7	42,2
C ₂ S	25,2	35,9	39,9	33,9	33,2	38,2	29,5	34,6	39,0
C ₃ A	14,8	7,4	9,0	12,3	11,1	10,2	13,5	9,3	9,6
C ₄ AF	8,1	6,4	6,1	7,7	6,3	6,4	7,9	6,3	6,2
Grado de saturación en cal.	93	87	85	89	89	86	81	88	86

CUADRO 7

Chinker cocido con fuel-oil en horno «Lepol».

Composición %	1 GRANULO Ataque			MEDIAS Ataque																	
	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º															
RI	0,49	0,42	0,39	0,13	0,68	0,47	0,54	0,24	0,58	0,36	0,70	0,64	0,49	0,79	0,32	0,59	0,92	0,17	0,43	0,62	0,42
SiO ₂	20,60	23,40	24,06	19,50	21,20	23,65	19,34	21,22	22,89	20,26	21,44	23,40	20,67	22,92	23,27	20,61	20,68	22,67	20,15	21,81	23,51
Fe ₂ O ₃	5,20	4,90	3,97	5,22	4,28	3,72	5,88	4,80	4,21	5,01	4,66	4,55	5,04	4,69	4,51	5,33	4,88	4,05	5,28	4,85	4,18
Al ₂ O ₃	7,44	5,10	4,94	7,19	5,38	4,84	6,92	5,82	4,77	6,95	5,91	5,40	7,81	4,98	4,48	5,00	5,39	5,27	6,89	5,40	4,82
CaO	12,64	10,00	8,81	12,41	9,64	8,56	12,63	10,42	8,98	11,96	10,57	7,95	12,95	9,57	8,99	10,33	10,07	9,32	12,14	10,05	8,77
MgO	63,01	62,80	63,30	64,12	65,30	64,15	63,00	64,70	63,70	63,53	63,85	64,00	62,06	62,10	63,80	64,65	63,20	63,80	63,39	63,66	63,79
SO ₂	2,47	2,11	2,19	2,64	2,08	2,16	2,91	1,97	2,34	2,67	2,64	2,53	2,48	2,77	2,10	2,52	3,51	2,48	2,62	2,51	2,30
	0,20	0,31	0,25	0,19	0,19	0,09	0,33	0,41	0,47	0,58	0,82	0,47	0,47	0,88	0,60	0,43	0,61	0,67	0,37	0,54	0,43

CUADRO 8

Chinker cocido con fuel-oil en horno «Lepol».

Datos calculados	1 GRANULO Ataque			MEDIAS Ataque																	
	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º															
MH	1,90	1,88	1,93	2,00	2,11	1,99	1,96	2,04	2,00	1,97	1,99	2,04	1,86	1,91	1,98	2,10	2,06	2,00	1,96	2,00	1,99
MCS	1,63	2,34	2,73	1,58	2,21	2,76	1,51	2,04	2,55	1,69	2,03	2,94	1,80	2,39	2,69	1,98	2,06	2,42	1,66	2,18	2,86
MP	1,43	1,04	1,29	1,38	1,26	1,30	1,18	1,17	1,13	1,39	1,29	0,75	1,55	1,08	0,99	0,94	1,15	1,30	1,31	1,16	1,13
Fase Líquida.																					
A 1340° C	34,2	—	—	34,5	—	—	—	—	—	33,2	—	—	33,2	—	—	—	—	—	33,8	—	—
A 1400° C	35,9	—	—	35,3	—	—	—	—	—	34,2	—	—	36,6	—	—	—	—	—	35,5	—	—
A 1450° C	36,5	—	—	36,0	—	—	—	—	—	34,8	—	—	37,3	—	—	—	—	—	36,2	—	—
Composición potencial:																					
O ₂ S	42,5	36,5	36,0	56,2	61,6	43,5	54,5	57,4	47,2	50,7	50,5	53,3	36,5	36,5	46,3	66,0	57,1	46,9	51,1	50,3	45,5
O ₂ S	27,1	39,6	41,9	13,9	14,7	35,1	14,4	17,6	30,1	19,9	23,5	27,0	31,4	36,7	31,9	9,1	16,3	29,4	19,3	24,7	32,5
C ₂ A	10,9	5,2	6,7	10,2	7,1	6,5	8,4	6,8	5,5	8,9	7,8	1,3	12,2	5,4	4,3	4,2	6,4	7,1	9,3	6,4	5,2
C ₂ AF	15,8	14,9	11,8	15,9	12,9	11,3	17,9	14,6	12,3	15,3	14,2	13,8	15,3	14,0	13,7	10,3	14,2	12,3	16,1	14,1	12,8
Grado de saturación en cal.																					
	91	84	84	97	95	87	86	94	88	94	92	88	89	85	87	97	94	89	94	91	87

CUADRO 9

Clínker cocido con fuel-oil en horno «Jepol».

Composición %	1 GRANULO			2 GRANULOS			3 GRANULOS			4 GRANULOS			5 GRANULOS			MEDIAS		
	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º
El	0,49	0,35	0,15	0,40	0,72	0,84	0,67	0,50	0,29	0,44	0,58	1,28	0,41	0,51	0,14	0,48	0,55	0,54
SiO ₂	19,23	20,79	22,61	21,11	22,32	23,89	20,80	22,10	22,91	20,76	21,85	21,90	20,92	22,37	22,94	20,56	21,89	22,85
Fe ₂ O ₃	5,88	4,78	4,30	4,88	3,99	3,62	5,27	4,32	3,81	5,39	4,51	4,41	4,88	4,25	3,98	5,18	4,37	4,02
Al ₂ O ₃	7,76	7,18	6,73	7,63	5,52	4,37	6,93	5,91	5,63	7,06	6,05	4,90	7,05	5,99	5,80	7,29	6,13	5,49
B ₂ O ₃	13,14	11,96	11,03	12,61	9,51	7,99	12,20	10,23	9,44	12,45	10,57	9,31	11,93	10,24	9,78	12,47	10,50	9,51
CaO	62,80	62,87	62,00	62,35	64,06	64,00	63,00	63,86	64,02	62,90	63,64	63,68	63,30	63,31	63,45	62,89	63,57	63,42
MgO	2,22	2,50	2,32	2,20	2,19	2,17	2,18	2,19	2,08	2,64	2,42	2,26	2,21	2,15	2,20	2,29	2,29	2,21
SO ₃	0,63	0,75	0,84	0,22	0,26	0,27	0,16	0,51	0,28	0,11	0,37	0,52	0,21	0,46	0,51	0,27	0,47	0,50

CUADRO 10

Clínker cocido con fuel-oil en horno «Jepol».

Datos calculados	1 GRANULO			2 GRANULOS			3 GRANULOS			4 GRANULOS			5 GRANULOS			MEDIAS			
	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	
Módulos:																			
MH	1,94	1,92	1,84	1,85	2,01	2,01	1,81	1,97	1,98	1,89	1,96	2,04	1,83	1,94	1,94	1,90	1,96	1,96	
MS	1,46	1,74	2,05	1,67	2,35	2,99	1,70	2,16	2,43	1,67	2,07	2,35	1,76	2,18	2,35	1,65	2,10	2,43	
MF	1,64	1,50	1,57	1,53	1,38	1,21	1,31	1,37	1,48	1,31	1,34	1,11	1,44	1,41	1,45	1,41	1,40	1,37	
Fase líquida:																			
A 1.340° C	35,0	31,7	28,5	32,6	26,5	—	—	—	25,3	—	—	—	32,0	28,1	26,5	33,2	30,6	28,8	
A 1.400° C	36,9	34,2	31,6	35,7	27,3	—	—	—	27,1	—	—	—	33,7	29,2	28,1	35,4	30,2	28,9	
A 1.450° C	37,6	34,8	32,2	36,3	27,7	—	—	—	27,5	—	—	—	34,3	29,7	28,6	36,1	30,7	29,4	
Composición potencial:																			
C ₂ S	50,0	43,2	29,1	34,9	48,3	44,4	44,2	46,1	48,2	43,1	45,9	53,4	44,3	41,3	39,2	43,3	44,9	41,9	
C ₃ S	17,5	27,1	42,9	34,3	27,6	35,1	26,4	22,7	33,2	27,1	22,2	22,8	26,6	33,1	36,3	26,4	28,9	34,0	
C ₂ A	11,5	10,9	10,6	11,8	7,9	5,5	9,5	8,4	8,5	9,6	8,4	5,5	10,4	8,7	8,6	10,6	8,9	7,7	
C ₄ A,F	16,4	14,5	13,1	15,1	12,1	11,0	16,0	13,1	11,6	16,4	13,7	13,4	14,8	12,9	12,1	15,7	13,3	12,2	
Grado de saturación en cal.	95	91	84	88	90	86	91	89	88	90	90	91	91	88	86	91	80	87	

CUADRO 11

Clinker de vía húmeda cocido con fuel-oil.

Composición %	1 GRANULO			6 GRANULOS			MEDIAS		
	Ataque			Ataque			Ataque		
	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º
RI	0,42	0,38	0,36	0,19	0,25	0,26	0,31	0,32	0,31
SiO ₂	22,05	23,50	25,10	22,45	24,20	24,10	22,25	23,85	24,60
Fe ₂ O ₃	2,91	2,44	2,40	3,03	2,84	2,70	2,97	2,84	2,55
Al ₂ O ₃	6,50	5,41	5,27	6,38	5,28	5,90	6,44	5,35	5,58
R ₂ O ₃	9,41	7,85	7,67	9,41	8,12	8,60	9,41	7,99	8,13
CaO	64,50	64,60	63,30	64,50	63,85	63,50	64,50	64,22	63,40
MgO	2,38	2,33	2,25	2,32	2,32	2,16	2,35	2,32	2,20
SO ₂	0,35	0,28	0,31	0,30	0,31	0,37	0,32	0,30	0,34

CUADRO 12

Clinker de vía húmeda cocido con fuel-oil.

Datos calculados	1 GRANULO			6 GRANULOS			MEDIAS		
	Ataque			Ataque			Ataque		
	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º	1.º	2.º	3.º
Módulos:									
MH	2,05	2,06	1,93	2,02	1,98	1,94	2,03	2,02	1,93
MS	2,34	2,99	3,27	2,38	2,08	2,80	2,36	2,98	3,03
MP	2,23	2,22	2,19	2,10	1,86	2,18	2,16	2,04	2,18
Fase líquida:									
A 1.340° C	20,1	17,2	16,9	20,8	19,6	18,6	20,5	18,4	17,8
A 1.400° C	28,0	23,7	23,1	27,8	24,1	25,5	27,9	23,9	24,3
A 1.450° C	28,4	24,1	23,5	28,3	24,6	25,0	28,4	24,3	24,7
Composición potencial:									
C ₂ S	47,1	44,5	28,0	44,7	36,4	31,8	45,9	40,4	29,9
C ₂ S	27,6	33,9	50,9	30,7	42,0	45,2	29,3	38,0	48,1
C ₂ A	12,3	10,2	9,9	11,8	9,2	11,1	12,1	9,7	10,5
C ₄ AF	8,8	7,4	7,3	9,2	8,6	8,2	9,0	8,0	7,8
Grado de saturación en cal.									
	91	88	81	90	85	84	90	86	83

Las citadas variaciones en la sílice, alúmina, óxido férrico y magnesia dan lugar, a su vez, a las de los módulos calculados, a la de los porcentajes de fase líquida determinados por las fórmulas de Lea y Parker, cuando son aplicables, y a las de las composiciones potenciales halladas por el cálculo de Bogue.

Estas variaciones son las previsibles. Así, por ejemplo, el módulo hidráulico apenas varía en las distintas zonas, puesto que no variando apenas la cal y variando en sentidos contrarios la sílice, por una parte, y la alúmina y el óxido, por otra, puede haber, como de hecho parece que hay, una compensación.

Por el contrario, el módulo silíceo crece hacia el interior de los gránulos, al aumentar la sílice y disminuir la alúmina y el óxido férrico.

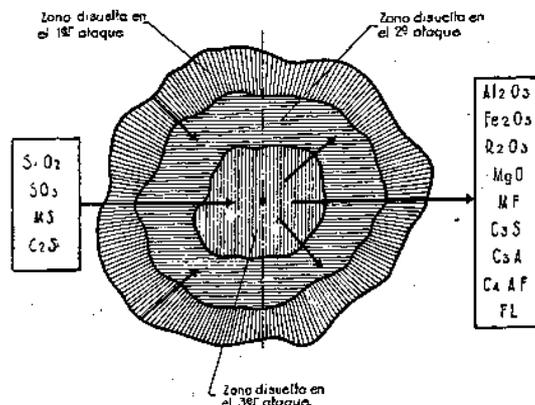
En cuanto al módulo de fundentes, parece tener tendencia a disminuir hacia las partes internas de los gránulos, lo que denota una pequeña desproporción entre la alúmina y el óxido férrico, tanto más favorable a la primera cuanto más externas son las zonas consideradas.

Las diferencias entre las cifras de alúmina, óxido férrico y magnesia hacen también que las cantidades de fase líquida a las temperaturas a que corresponden las fórmulas de Lea y Parker sean decrecientes hacia el interior de los gránulos.

Por lo que respecta a la composición potencial calculada, los silicatos tricálcico y bicálcico varían en sentidos contrarios: el primero parece crecer algo hacia las partes exteriores de los gránulos, mientras el segundo aumenta hacia el interior. El aluminato tricálcico y el aluminoferrito tetracálcico son ambos más abundantes en las partes externas.

Todos estos hechos quedan gráficamente de manifiesto en el esquema de la figura, en la que las flechas indican sentidos crecientes.

Entre sí guardan una estrecha relación y pueden explicar muchas de las acciones observadas en el proceso industrial de la cocción. Así, por ejemplo, la acción fundente y mineralizadora de la alúmina, el óxido férrico y la magnesia y su contribución a la formación



de fase líquida, vehículo en el cual deben transcurrir con mayor rapidez y facilidad las reacciones entre la sílice y la cal, puede hacer que en las zonas en que aquellos componentes abundan más, o se concentran, se formen de preferencia los silicatos cálcicos de mayor basicidad.

Esto pondría en claro el hecho de la tendencia a ser más abundante el C₂S en las zonas periféricas de los gránulos, donde, además, la temperatura debe ser mayor. Por igual razón la cal libre ha de ser, como lo es, más escasa en dichas zonas.

Respecto del primer punto hay que hacer notar que, como ya quedó indicado, abundan los clínkeres cuyos gránulos presentan una mayor riqueza de silicato bicálcico en las zonas corticales, particularmente si han incorporado gran cantidad de ceniza del combustible. Estos resultados se refieren a observaciones microscópicas, en tanto que los anteriores se basan en un cálculo teórico. No son, por consiguiente, perfectamente comparables.

La última palabra en cuanto a la mayor o menor abundancia de C₂S en la periferia, en relación con las zonas nucleares, como hecho general, podrá decirlo una observación microscópica estadística de diversos clínkeres cocidos con carbón, fuel y mezclas, tanto por vía húmeda como por vía seca. El análisis químico y el cálculo de Bogue se manifiestan a este respecto insuficientes.

De los hechos anteriores parece deducirse, en principio, que la heterogeneidad entre las

zonas periférica y las intermedias, así como entre éstas y las interiores, ha de ser tanto menor cuanto más pequeños sean los gránulos.

La confirmación definitiva de este punto habrá de darla el estudio comparativo de varias series de gránulos de la misma procedencia y tamaños graduales.

Para este estudio es aplicable la técnica utilizada en este trabajo, mejor que la empleada con anterioridad (3), pues la separación por medios mecánicos de las tres zonas en los gránulos pequeños es muy difícil o imposible.

También en este aspecto la observación microscópica puede ser un buen complemento.

D) Conclusiones.

1.^a Se confirman los resultados obtenidos en un trabajo anterior (3), en cuanto a la heterogeneidad de los gránulos de clínker de cemento portland, en el sentido de ser más elevados en las zonas periféricas de los mismos los contenidos en alúmina, óxido férrico, magnesia, silicato tricálcico, aluminato tricálcico y aluminoferrito tetracálcico, así como los valores correspondientes al módulo de

fundentes y al contenido en fase líquida. Por el contrario, escasean más en dichas zonas la sílice, el anhídrido sulfúrico, la cal libre y el silicato bicálcico, siendo menor el valor correspondiente al módulo silícico.

2.^a Las variaciones en los valores indicados se manifiestan como continuas a lo largo de las direcciones radiales de los gránulos de clínker.

3.^a Estos resultados son independientes de la naturaleza de los combustibles empleados en la cocción del clínker, así como del tipo de proceso seguido para la misma.

4.^a Parece, en principio, que las heterogeneidades deberán ser tanto menores cuanto menor sea el tamaño de los gránulos, y, en tal sentido, la técnica utilizada en el presente trabajo permitirá confirmar experimentalmente estos extremos, aplicándola a series de gránulos de igual procedencia y tamaños graduales.

5.^a Como complemento de lo anterior, así como para dilucidar lo relativo a la distribución de los silicatos tricálcico y bicálcico en las distintas zonas de los gránulos de clínker, la observación microscópica realizada sobre gran número de muestras de la más diversa condición puede ser de gran utilidad.

BIBLIOGRAFIA

- (1) CALLEJA, J.: *An. Fis. y Quim.* B 48, 531 (1952); *Zement-Kalk-Gips* 5/41, 206 (1952).
- (2) A. S. T. M. STANDARDS: C 114-47, 57 (1949).
- (3) CALLEJA, J.: I. T. C. C. Monografía 146. "Rev. Ciencia Aplicada", núms. 45, b6 y 47 (1955).
- (4) LEOPTALLIER, P., y JAMES, J. M.: *Revue des Matériaux*, número especial, octubre 1950 ("Publications Techniques", 28 à 33).
- (5) *Cement & Lime Manufacture*, XXIV, 2, 32 (1951).
- (6) TAVASCI, B.: *Curso de Especialización en Cemento*. I. T. C. C. Madrid, octubre 1950.
- (7) INSLEY, H.: *Journ. Res. Nat. Bureau Standards* 25, 2, 295 (1940).
- (8) A. S. T. M. STANDARDS: C 114-47, 38 (1949); NELC 3.01.
- (10) BOGUE, R. H.: *The Chemistry of Portland Cement*, 2.^a ed. 754, N. Y. (1955).
- (11) LEA, F. M., y PARKER, T. W.: *Building Research, Tech. Paper* 16 (1935).