

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

611-35 SOBRE LA ESTRUCTURA DEL CLINKER DE CEMENTO PORTLAND(\*)

Dr. J. Calleja Carrete

- 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 com

(\*) Trabajo presentado en la III Reunión Internacional sobre Reactividad de Sólidos, con este mismo título.

binada 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  $\text{Ca(OH)}_2$  primero y en  $\text{CaCO}_3$  después. El  $\text{Ca(OH)}_2$ , al igual que el CaO, es detectable por el método analítico que se empleaba (2); no así el  $\text{CaCO}_3$ , 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 componentes de aquél, particularmente de los de carácter ácido (sílice) 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 sílice. 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 clinker, 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 clinker 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 clinkeriza.

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 clinker, 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 clinker 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 clinker 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) (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 aná

logos en cuanto a tamaño y forma (sensiblemente esférica). Tanto en unas como en otras se sometía a los gránulos a una calcinación previa a 1000°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 1000°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 cantida -

des 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).

(continuará)

- - -