

- INSTITUTO TECNICO DE LA CONSTRUCCION Y DEL CEMENTO -

611-30 CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DEL CLINKER DE CEMENTO PORTLAND (continuación)

Dr. J. Calleja Carrete

d) Velocidad de enfriamiento, fase vítrea del clinker y módulo aluminico

De no producirse, pues, el apagado de la cal libre del clinker mediante riego con agua, dado que aquélla se encuentra en zonas no asequibles a ésta, el efecto beneficioso que desde el punto de vista de la expansión pudiera ejercer tal riego, y que al parecer se consigue de hecho en algunas ocasiones, hay que atribuirlo a otras causas.

Por el momento cabe pensar en que, no siendo la cal libre el único agente que comunica al cemento carácter expansivo, sino que en tal acción hay que incluir también a la magnesia y los aluminatos, responsables de la más perniciosa de las expansiones, ya que la debida a ellos tiene lugar a largo plazo, fuera del período de fraguado (masa blanda) y ya bastante dentro del endurecimiento (6), es lógico admitir que el efecto del riego tenga lugar sobre dicha magnesia y dichos aluminatos cristalinos.

Se sabe, en efecto, que un enfriamiento brusco del clinker tiene como consecuencia evitar total o parcialmente la resorción y cristalización, produciendo una congelación del equilibrio existente entre fases a una temperatura elevada, lo que da lugar a una mayor presencia de fase vítrea, constituida

(6) Blondiau, L.- L'expansion des ciments mesurée par l'essai à l'autoclave - Ann. Ins. Techn. Bât. et Trav. Pub., Núm. 39, Sept. 1948.

principalmente por aquellos compuestos que a dicha temperatura constituían la fase líquida, es decir, los aluminatos, los aluminoferritos (celitas oscura y clara) y la magnesia.

En efecto, en los clinkereros industriales la celita - puede presentarse totalmente cristalina, totalmente vítrea o en cualquiera de los posibles estados intermedios, dependiendo de la velocidad de enfriamiento a partir del momento en que el material sale de la zona de clinkerización del horno.

Se sabe también que la acción expansiva de los aluminatos, detectable mediante el ensayo del autoclave, se manifiesta cuando éstos se encuentran en forma cristalina, y la de la magnesia cuando se presenta cristalizada como periclasa, en lugar de permanecer disuelta en la fase vítrea. Por consiguiente, la acción expansiva de un clinker será tanto menor cuanto mayor sea su contenido en fase vítrea, es decir, cuanto mayor haya sido la velocidad de su enfriamiento. Así es posible que un clinker cristalizado sea expansivo frente a otro de igual composición global pero más rico en vidrio, es decir, enfriado normalmente o templado. En este sentido se ve clara la acción favorable de un rogado del clinker con agua, puesto que al evaporarse ésta al contacto con aquel le roba, no sólo el correspondiente calor sensible, sino además el calor latente de vaporización, lo que sin duda da lugar a un enfriamiento más rápido que el que tendría lugar en ausencia de riego.

Este es tanto o más eficaz cuanto que actúa en la zona externa de los gránulos del clinker que es donde precisamente deben concentrarse los fundentes y por tanto los aluminatos, según la hipótesis que sirve de orientación a este trabajo (los clinkereros españoles son en general altos en Al_2O_3 y C_3A).

La acción del agua será también tanto más notable en este sentido cuanto más deficiente e incompleto sea el sistema enfriador del horno, pues entonces actúa con más brusquedad sobre un clínker aún bastante caliente. Por el contrario, parece que debe carecer de eficacia al actuar sobre un clínker que ya ha pasado por un enfriador tipo Fuller, por ejemplo.

Se ha demostrado la existencia en la fase vítrea de muy pequeños cristales que denotan un principio de cristalización (7) (8). Y es particularmente notable el hecho de que estos cristales abundan tanto más cuanto más se aleja la observación microscópica de la zona periférica de los gránulos del clínker.

Por lo que respecta a la cal libre, un enfriamiento rápido puede hacerla aumentar o disminuir, según los casos, de acuerdo con que durante dicho enfriamiento tenga preferencia la disolución y disociación o resorción en la fase líquida del silicato tricálcico ya formado, para dar silicato bicálcico y cal libre, o bien se unan la cal libre y el silicato bicálcico ya existentes, para formar silicato tricálcico.

En efecto, considerada la fase líquida como el vehículo o disolvente en el que se verifican las reacciones entre las combinaciones primarias formadas y los compuestos que aún no han reaccionado, Kihl y Knothe y otros autores (9) creen que entre aquella y éstos no puede haber equilibrio. Suponen que la

(7) Insley, H. - J. Res. Nat. Bureau Standards, 25, 2, 295 (1940).

(8) Tavasci, B. - Chim. Ind. 22, 330 (1940).

(9) Kihl, H. y Knothe, W., en Kihl, H., "Zement-Chemie", pág. 226. Verlag Technik, Berlin 1952.

fase líquida, al contacto con las partículas gruesas del crudo que todavía no han entrado en reacción, con los compuestos ya formados antes por reacción en estado sólido, y con los formados después de la existencia de fase líquida y separados de ésta por cristalización, debe hallarse sometida a transformaciones en su composición química, como consecuencia de las cuales la sinterización consiste en una serie de procesos parciales superpuestos en los que el fundido tiende a un estado final que nunca alcanza.

Tampoco durante el enfriamiento reina el equilibrio teórico que se establecería si todas las fases tuvieran el tiempo preciso para ello, lo cual sólo sucede cuando dicho enfriamiento es suficientemente lento. Por otra parte, los procesos de resorción exigen aún más tiempo que los de cristalización y por ello no se verifican de forma completa; de aquí que, según los casos, aparezca cal libre entre los productos finales de un clínker enfriado, cuando según el diagrama de equilibrio no debería existir.

Cuando el módulo aluminico -antes llamado férrico y de fundentes, es decir, la relación alúmina/óxido férrico (M/F) es suficientemente elevado, el equilibrio durante el enfriamiento no se mantiene más que si una parte del C_3S (ó del CaO libre) existentes a la máxima temperatura alcanzada por el sistema en el horno, se disuelve en la fase líquida para formar C_2S (ó C_3S).

Si el módulo aluminico es suficientemente pequeño no se mantendrá el equilibrio durante el enfriamiento más que si una parte del C_2S (ó del C_3S) se disuelve en la fase líquida para formar C_3S (ó CaO libre).

Lea y Parker estiman, no obstante, que el enfriamiento de un clinker comercial es demasiado rápido para que puedan tener lugar reacciones entre la fase líquida y los componentes de la fase sólida.

En cuanto al distinto papel del Al_2O_3 y del Fe_2O_3 como fundentes en la fase líquida del clinker, desde el punto de vista del enfriamiento, cabe señalar que un clinker rico en alúmina sometido a un enfriamiento rápido, como es el caso del clinker industrial, será más rico en C_3S que otro de la misma composición global pero enfriado más lentamente. Lo contrario sucederá en el caso de un clinker rico en Fe_2O_3 . Por otra parte, la cal libre existente a la temperatura de clinkerización, que generalmente se combinaría en el curso de un enfriamiento lento en el que prevaleciesen las condiciones de equilibrio, como se acaba de señalar, no se combina en el caso de un clinker industrial. Menos aún se combina la cal libre incluida en los cristales de C_3S o C_3A , a menos que éstos sean atacados y corroídos por la fase líquida durante el enfriamiento, cosa poco probable según el parecer de Lea y Parker ya señalado.

Se ha observado también que cuando la relación A/F es suficientemente elevada, por ejemplo superior a 2, un clinker recocido es más pobre en C_3S y más rico en C_2S que otro de la misma composición global que haya sido templado o enfriado normalmente. En el recocido, los cristales de C_3S aparecen rodeados de granos de C_2S que parecen haberse formado a expensas de aquellos.

Por consiguiente, un clinker templado rico en alúmina, es decir, de módulo aluminico elevado, abunda más en C_3S que otro cristalizado de la misma composición global. En conse

cuencia, el primer clinker produce un cemento de mayor calor de hidratación, mayores resistencias mecánicas y menor retracción; la regulación de su fraguado por adición de yeso se consigue también con mayor facilidad.

A tal respecto cabe insistir en que la alúmina y el óxido férrico (aluminatos y aluminoferritos) tienden a hacer el fraguado rápido, siendo más de tener la primera que el segundo y precisamente tanto más cuanto más escaso se halle este último.

Por otra parte, el menor contenido en C_3A puede dar lugar a cementos más ricos en C_2S y de bajo calor de hidratación, con mejores resistencias a largo plazo.

Resulta difícil, a pesar de todo, sacar una conclusión en cuanto a la influencia de los sesquióxidos en las resistencias; se admite que el C_3A confiere probablemente una cierta resistencia a las pastas de cemento durante el primer mes de endurecimiento. Una posible interpretación de este hecho consiste en admitir que un clinker rico en C_3A contiene más C_3S que el que previó el cálculo de Bogue (véase más adelante).

Así por ejemplo, la proporción relativa de C_3S en el clinker, en relación con la velocidad de enfriamiento desde temperaturas de clinkerización que supongan cantidades de fase líquida aproximadamente iguales, depende de la relación A/F , existiendo en función de dicha relación unas correcciones propuestas por Lea y Parker (2) para introducir en los cálculos de Bogue. Estas correcciones apenas varían para temperaturas de clinkerización superiores a $1.400^{\circ} C.$; para temperaturas más bajas los errores pueden ser considerables. En general, implican un

aumento del C_3S y una disminución del C_2S con arreglo a las cifras dadas por el cálculo potencial de Boguo.

Como puede apreciarse, la operación del templado influye notablemente en la calidad y propiedades del producto resultante, siendo tanto más acusados los efectos conseguidos - cuanto mayor es la relación A/F (10); esto tiene un interés particular para los clínkeres españoles cuya mayoría se encuentran en este caso.

No se ha estudiado el caso de los clínkeres ricos en hierro, es decir, los de módulo aluminico suficientemente pequeño, pero lógicamente parece que en ellos debe ocurrir lo contrario.

Pero además, la velocidad de enfriamiento tiene también influencia en el proceso de fabricación y más concretamente en la molienda, por cuanto que el templado modifica la dureza del clínker resultante. Sin embargo, es difícil establecer una relación cuantitativa, puesto que existen opiniones contrarias acerca de la facilidad o dificultad que el templado introduce en la molturación del clínker.

Volviendo al módulo aluminico o de fundentes A/F y a cada uno de éstos en particular, su valor para un crudo determina la cantidad de fase líquida a la temperatura de clinkerización. Dicha cantidad no puede bajar de un determinado límite a fin de que la transformación del C_2S en C_3S pueda verificarse en condiciones adecuadas.

En efecto, la formación del C_3S se verifica muy lentamente incluso a $1.500^{\circ}C$, en ausencia de fundentes; sin embar

(10) Boguo, R.H. - C.R. Stockholm, 85 (1938)

go, en presencia de alúmina y óxido férrico la velocidad de reacción aumenta notablemente. Precisando más puede añadirse que el C_3S no se forma en cantidad apreciable hasta que en la mezcla cruda en cocción no aparece una cierta cantidad de fase líquida, alcanzando la temperatura al menos $1.260^{\circ}C$. En este sentido (y no en el de valor hidráulico y aglomerante intrínseco de los compuestos C_3A y C_4AF) hay que interpretar la idea de que dosis elevadas de alúmina o de alúmina y óxido férrico en los crudos, producen cementos de altas resistencias iniciales. El C_3A puede no tener una función útil en el cemento, pero tiene su importancia dentro del proceso de fabricación del clínker, como se indica más adelante.

Abunda la opinión de que la verdadera clinkerización se realiza al subir rápidamente la temperatura entre 1.100 y $1.350^{\circ}C$ a causa del calor desprendido en la etapa exotérmica del proceso. Esta clinkerización requiere la presencia de la cantidad de fase líquida necesaria para que la mezcla alcance la cohesión precisa y pueda aglomerarse formando gránulos. Pero esto no quiere decir que la aparición de nuevos compuestos tenga lugar con la misma velocidad con que se forman aquellos. En el caso particular de cada crudo interesa conocer la temperatura mínima a la que se forma la fase líquida (fusión eutéctica). Se ha encontrado ser de $1.280^{\circ}C$ para el eutéctico que contiene magnesia, óxido férrico y óxido sódico, además de cal, sílice y alúmina, y está de acuerdo con las halladas para distintos crudos de cemento Portland, las cuales oscilan entre 1.250 y $1.280^{\circ}C$.

La cantidad de líquido formado depende tanto cualitativa como cuantitativamente de los componentes secundarios.

Prescindiendo de pequeñas diferencias de viscosidad que pudieran existir entre distintas fases líquidas, y si se admite que todos los crudos exigen para su clinkerización la misma cantidad de ella aproximadamente, se comprende que las temperaturas de clinkerización han de ser notablemente variables, como así sucede en la realidad. El intervalo de clinkerización representa un margen en los contenidos de fase líquida que oscila entre el imprescindible para proporcionar al crudo la posibilidad de granularse y que los gránulos formados tengan la debida cohesión, y un máximo por encima del cual se producen apolotonamientos de material y tiene lugar la formación de anillos en los hornos.

Para aquellos crudos en que la cantidad de fase líquida aumenta poco con la temperatura, el intervalo puede ser bastante amplio, y pequeño en caso contrario. Esto es el caso de los Portland altos en óxido férrico. En un clinker normal la cantidad de líquido en el momento de la clinkerización es, por término medio, del 25%.

En el sistema cuaternario $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ la cantidad de fase líquida formada a una determinada temperatura puede calcularse aproximadamente, teniendo en cuenta el efecto de los álcalis y de la magnesia, mediante las fórmulas de Lee y Parker (2) ya indicadas anteriormente. En general, teniendo en cuenta los reducidos porcentajes de magnesia y álcalis puede aceptarse como hipótesis, sin error sensible, que la cantidad de fase líquida crece en razón directa del aumento de ambos componentes menores.

Así pues, la magnesia actúa posiblemente a modo de fundente, lo mismo que la alúmina y el óxido férrico, y en tal sentido facilita la clinkerización y la combinación entre la sili-

ce y la cal. Los clínkeres que poseen dosis elevadas de magnesia tienden a apelotonarse en el horno. La presencia de magnesia refuerza la acción fundente y mineralizadora del óxido férrico, aventajándole en dicha acción al sustituirle. En efecto, microscópicamente se observa que la magnesia en forma de cristales regulares de periclasa aparece en general embebida en la masa intersticial oscura (aluminoferrito tetracálcico).

Los óxidos secundarios tienden por una parte a disminuir la proporción de cal combinable, pero por otra tienden también a aumentar el C_3S a la temperatura de clinkerización y, por consiguiente, también el tanto por ciento de C_3S en el clinker templado.

La relación cal/silice no tiene influencia directa en la cantidad de líquido formado, como se deduce de las fórmulas expuestas; sin embargo, los porcentajes totales de ambos componentes sí influyen directamente, en cuanto que al variar hacen cambiar también los de alúmina, óxido férrico y componentes menores; por lo cual se explica que algunos cementos blancos exijan para su clinkerización temperaturas elevadas, a pesar de lo cual pueden contener cal libre. De ello se infiere también que la introducción de la alúmina y el óxido férrico como componentes adicionales en el sistema binario $CaO-SiO_2$, si bien no parece mejorar en modo alguno las cualidades de un clinker bien cocido (de laboratorio), resulta necesaria para hacer posible la cocción en hornos industriales.

El promedio del módulo silíceo suele oscilar entre 2,4 y 2,7 en la mayoría de los clínkeres, llegando a descender a 1,7 en los de alto contenido en alúmina y óxido férrico. Por otra parte, nunca suele exceder de 3, si bien puede lle -

gar a 4 en el caso de los cementos blancos. En cuanto al módulo aluminico o de fundentes (relación A/F) varia de 1 a 4 y llega a valor 10 y más en los cementos últimamente citados.

Por encima de 1.400°C la cantidad de fase líquida en el horno depende solo de la suma $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ en la mezcla cruda.

El papel del Fe_2O_3 es hacer que el líquido aparezca antes, es decir, a temperaturas más bajas, así como que el porcentaje total de la fase líquida en la mezcla aumente notablemente dentro de un intervalo muy estrecho de temperatura. Al mismo tiempo facilita las reacciones entre la sílice y la alúmina, y la cal, en el sentido de hacer que transcurran a menor temperatura. Es de apreciar por tanto, que el Al_2O_3 y el Fe_2O_3 no son equivalentes en cuanto a su acción fundente y mineralizadora; de ahí la mayor importancia de la relación A/F frente a la suma $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, sin contar con que la viscosidad de la fase líquida tal vez juega también su papel, y en ella la influencia de ambos óxidos es también distinta.

En el sistema $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$ la facilidad de calcinación y la saturación por la cal de los restantes óxidos de carácter ácido, determinadas por el contenido en cal libre del producto resultante de la reacción, aumenta al sustituir un 3% de alúmina por óxido férrico; la cal libre disminuye paralelamente de 6 a 0%.

En crudos de cemento ricos en Al_2O_3 en los que $A/F > 1,38$, el Fe_2O_3 es activo como fundente; por el contrario, en crudos ricos en Fe_2O_3 en los que $A/F < 1,38$, el activo como fundente es el Al_2O_3 ; en ello se basa la relación óptima $1,24 < A/F < 1,43$ propugnada para los crudos industriales.

Por otra parte el aluminato tricálcico $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ es el más fusible y el más básico de los posibles aluminatos. En cuanto a los ferritos cálcicos, Le Chatelier no pudo obtenerlos y sólo en presencia de alúmina consiguió formar compuestos dobles que aumentaban considerablemente la fusibilidad de las sa los cálcicas correspondientes.

En cuanto a la calidad del producto resultante, la sustitución del C_3A por el C_4AF rebaja el calor de hidratación y mejora la inalterabilidad química.

Ya hemos visto que del valor A/F depende el que sean unos u otros los fenómenos que tienen lugar durante el enfriamiento, si bien en ello intervienen además otros factores. Finalmente la relación A/F , así como la relación de la sílico y la alúmina respecto del óxido férrico no deben bajar en la práctica industrial de un cierto valor, pues es sabido que en tal caso pueden producirse apelotonamientos de material y anillos en el horno.

Sin entrar en otros detalles, particularmente de tipo mecánico, los apelotonamientos de material y la formación de anillos de clinker dependen de la cantidad y características de la fase líquida, la cual a su vez está dada por los contenidos del crudo en Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO y álcalis. Suelen aparecer para crudos que dan lugar a gran cantidad de fase líquida en un intérvalo estrecho de temperatura (ricos en Fe_2O_3), especialmente si a ello se une un módulo silíceo bajo. Así pues, para contenidos en MgO y álcalis dados, el problema parece depender de la suma $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ y de las relaciones establecidas por los módulos silíceo y aluminico o de fundentes. Como se verá en la parte experimental (apartado 4), el módulo silíceo es bastan-

te menor en las partes externas de las masas de clinker, que son precisamente las que forman contacto con otras masas y - con las paredes del refractario del horno, dando lugar a los citados apolotonamientos y anillos.

(continuará)