

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

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

Doctor J. Calleja Carrete

- - -

e) Algunos resultados de la observación microscópica del clinker

Las técnicas de observación microscópica aplicadas al examen del clinker de cemento Portland han permitido poner de manifiesto y hacer destacar notablemente algunos de los aspectos tanto teóricos como experimentales expuestos en lo que precede. Concretamente es así por lo que se refiere al enfriamiento del clinker industrial, a la acción de las cenizas del combustible, a la falta, a veces sistemática, de uniformidad en la distribución de componentes elementales y especies químicas, a la acción fundente y mineralizadora de los óxidos de hierro y aluminio y al papel de la fase líquida en el horno y de la vítrea en el clinker cocido y enfriado.

En cuanto al aspecto de la distribución espacial de componentes y especies en los gránulos de clinker, objeto central de este trabajo, la heterogeneidad en la distribución de componentes elementales y constituyentes mineralógicos puede compararse al hecho de la existencia de estructuras zonares que la Petrografía señala en determinados cristales que, como las plagioclasas, son mezclas isomorfas, en proporciones variables, de dos compuestos diferentes: la albita y la anortita. Durante el proceso de cristalización fraccionada de las rocas eruptivas existen en cada momento condiciones fisicoquímicas que determinan el pro-

centaje de albita o anortita de una plagioclasa que cristaliza; al variar la presión o descender la temperatura, las plagioclasas que se forman son distintas de las formadas con anterioridad, las cuales quedan en desequilibrio con la fase líquida, por lo que deberían desaparecer; pero como el gradiente térmico de enfriamiento suele ser más rápido que la reacción entre la plagioclasa ya formada y la fase líquida aún sin consolidar, resulta que el cristal de plagioclasa no tiene composición uniforme, sino que en las partes centrales (formadas al principio) existen porcentajes en silicoaluminato cálcico distintos de los que hay en las zonas periféricas formadas en las últimas etapas del proceso de enfriamiento y cristalización.

Supuesto que el enfriamiento del clínker tenga lugar en virtud de un mecanismo análogo, se explica que en algunos clínkeres (especialmente en los de relación A/F elevada y ricos en álcalis) estén los cristales de alita corroídos por los bordes, presentando entonces un contorno de cristales pequeñísimos de silicato bicálcico. Este contorno sería producido según Tavasci por la inestabilidad del C_3S que se descompondría en C_2S , el cual daría lugar al borde propiamente dicho, y en cal libre que formaría inclusiones dentro del cristal.

Efectivamente la cal libre aparece, no sólo en forma de granos redondeados aislados o en grupos, sino también formando incrustaciones dentro de los cristales de C_3S o C_3A .

Brown opina que la formación del contorno de C_2S se debe a la reacción del C_3S primario con la fase líquida residual del clínker durante el período de enfriamiento. Apoya esta hipótesis el hecho de que los clínkeres vítreos presentan frecuentemente secciones exagonales regulares. El hecho de que en los -

clínkeres en que aparecen grandes cristales de C_3S éstos resultan irregularmente atacados, pone de manifiesto que en el C_3S con toda seguridad se dan fenómenos de disolución sólida. Estos fenómenos de corrosión, desdoblamiento o resorción y disolución sólida son prueba de enfriamientos lentos, a lo largo de los cuales se dan en todo momento condiciones de equilibrio o muy próximas a ellas. Según esto no sería difícil hallar diferencias entre el C_3S de la periferia y del núcleo de los gránulos del clínker, en cuanto a tamaño y estado de los bordes de los cristales.

De hecho se sabe que en el clínker suele apreciarse sílice libre en el centro de los gránulos, la cual se manifiesta a veces por la presencia de espacios cuyos contornos constituyen una costra de silicato bicálcico (belita). La capacidad de combinación de la sílice de un crudo de cemento depende, a igualdad de otras condiciones experimentales, del grado de finura alcanzado en la molienda.

Según Tavasci (11) es frecuente el caso de distribución no uniforme de los silicatos tricálcico y bicálcico en el clínker, los cuales se presentan en zonas separadas, sucediendo otro tanto con la cal libre. También esto guarda relación con el grado de finura y de homogeneidad de los materiales en el proceso de fabricación del cemento, si bien no es atribuible exclusivamente a ello, como ya se ha señalado.

(11) Tavasci, B.- Observación microscópica del clínker con luz reflejada. Curso de Especialización en Cemento, Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento. Madrid, Octubre 1950.

Hay que añadir a este respecto (12) que en un clínker de cemento natural, es decir, en cuyo crudo no han intervenido operaciones de mezcla artificial, a veces se observan dos grandes zonas bien delimitadas, una de alita y otra de belita. En la primera se aprecia que la mezcla de componentes elementales en el crudo es más íntima que en un crudo artificial. Por consiguiente la heterogeneidad resultante no es exclusivamente cuestión de homogeneización de crudo, sino también, como se indica después, de la naturaleza cuarzosa o arcillosa de la sílice de las materias primas.

En cuanto a la fase vítrea, Brown (13), al utilizar el método de identificación de Insley, encuentra mayor proporción de aquella en el centro del gránulo de clínker que en la zona cortical del mismo. Al no ser en absoluto lógico este resultado, el hallazgo de Brown representa una seria objeción al método de Insley. Pero de hecho éste (7) ha demostrado, como ya se dijo, la existencia en la fase vítrea de pequeños cristales que denotan un principio de cristalización, siendo particularmente notable el hecho de que éstos cristales abunden tanto más - cuanto más se aleja la observación microscópica de la zona periférica de los gránulos de clínker.

El vidrio abunda en general en los clínkeres o zonas de los gránulos de éste en que los componentes son muy idiomor-

(12) Tavasci, B.- Macrografia del Clíner de Cemento Portland. Regio Politécnico de Milano, 1938.
Extracto de Int. It. del Cemento, Marzo, 1938.

(13) Brown, L. S.- J. Am. Concrete Inst., 44, 889 (1948).

fos, tal vez debido a que por enfriamientos lentos el idiomorfismo de los cristales primeramente formados sería destruido en parte por las reacciones entre la fase líquida y la cristalina; esto sólo es posible en dichos enfriamientos lentos en los que, de hecho, se forma muy poco vidrio.

Al fijarnos ahora en la composición y naturaleza de la fase vítrea, recordaremos que la composición de la fase líquida de que procede, a la temperatura de clinkerización, depende de la relación A/F, y que la cantidad de líquido existente viene dada principalmente por el porcentaje en óxidos de aluminio y Hierro. Para una misma composición de clínker la naturaleza del vidrio depende de la temperatura de clinkerización y del curso de la cristalización. Supone Lerch (14) que la composición de un vidrio presente en un clínker de relación A/F dada, difiere poco de la que produciría el mismo crudo si se congelase el equilibrio teórico alcanzado a la temperatura de 1.400°C.

El valor del módulo aluminico parece condicionar también el tamaño y forma de los cristales de C_4AF , especie que constituye el componente mineralógico llamado intersticial claro. Si la relación A/F es baja y el enfriamiento del clínker ha sido lento, los cristales de C_4AF son prismáticos y bien desarrollados; por el contrario si A/F es grande, los cristales de C_4AF son pequeños, aciculares o dendríticos e irregulares, probablemente por formarse en el último periodo de la cristalización, y cuando el enfriamiento es rápido. El C_4AF intersticial prismático claro es frecuente y abundante en clínkeres en que el módulo aluminico es

(14) Lerch, W. y Brownmiller, L. T. - J. Res. Nat. Bureau Standards, 18, 609 (1937).

superior a 1,8 y en los ricos en álcalis.

Se distingue también un material intersticial prismático oscuro, asociado en general al C_4AF , cuando la relación A/F es alta y superior a 1,8. Este material parece estar en relación con el C_3A potencial, ser inestable y formarse en un grado intermedio de enfriamiento.

En un enfriamiento lento se supone que a expensas -suyas se forma el intersticial rectangular oscuro, consistente en C_3A cristalino, el cual se dá en clínkeres de relación A/F > 1,63.

El vidrio del clínker constituye el material intersticial amorfo oscuro, como líquido subenfriado. Su composición depende del modo como se efectúe el enfriamiento a través de la zona crítica de cristalización. En clínkeres enfriados lentamente consiste en C_3A rectangular y C_4AF ; si el enfriamiento es rápido desaparece el C_3A rectangular y sólo se forma vidrio. Finalmente en el caso intermedio de los clínkeres enfriados en fábrica se forma poco vidrio y el resto queda como C_3A prismático. Esto tiene importancia desde el punto de vista de algunas características de los cementos resultantes de estos clínkeres y particularmente de la estabilidad al ensayo del autoclave: los aluminatos en forma cristalina (como la magnesia en forma de periclasa) producidos por un enfriamiento lento son causa de expansión retardada y por tanto más nociva.

Según Brown, citado por Fúster (15), la gran reflexión

(15) Fúster, J. M.- Técnicas y Procedimientos Petrográficos. Curso de Especialización en Cemento. Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento. Madrid, Octubre 1950.

tividad del C_4AF y su intensidad de color en láminas delgadas se debe al contenido en óxido férrico, estando por tanto en relación con el valor A/F . En clínkeres de módulo férrico bajo el vidrio es poco coloreado y su índice de refracción superior a 1,74. Puesto que en el eutéctico vidrio- C_4AF del sistema $CaO-C_2S-C_4AF$ (11) es $A/F = 1,38$, el líquido residual de un clínker industrial quedará enriquecido en alúmina u óxido férrico, dando lugar, en cada caso, a vidrios poco coloreados o verdosos, según que la relación A/F sea mayor o menor que 1,38 respectivamente. (Este valor fija también otros límites, como ya se indicó). Ya que el poder reflector del vidrio se debe a su contenido en Fe_2O_3 , la reflectividad del mismo en los clínkeres industriales, en los que el módulo de fundentes suele ser superior a 1,38, puede variar dentro de ciertos límites, si bien manteniéndose por encima de la de los restantes componentes que le rodean.

De ello se infiere que siempre que se acuse una diferencia en cuanto a contenido en Fe_2O_3 , ésta irá por lo general acompañada de otras en cuanto a naturaleza y composición del vidrio y poder reflector e índice de refracción (ambos guardan relación). Estas dependencias son recíprocas.

Por el hecho de hallarse la celita en estado fluido durante la cocción, su constitución refleja las condiciones del enfriamiento. Es sin duda el constituyente cuya composición difiere más de la correspondiente a las condiciones de equilibrio en el sistema cuaternario $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$. La presencia de fase vítrea es la consecuencia de un enfriamiento muy rápido del clínker y en la posibilidad de obtenerla por dicho procedimiento influye la composición química de la masa celítica. Tavasci (11) templó en agua un clínker obtenido a $1.500^{\circ}C$ en el que $C_3A/C_4AF =$

= 1, como consecuencia de la relación $A/F = 2$ en el crudo de partida, obteniendo muy poco vidrio y situado muy superficialmente en los gránulos; sin embargo, repitiendo el ensayo con clínkeres bajos en óxido férrico la celita vítrea se presenta incluso en las zonas profundas de los gránulos. Resulta así que la estructura granulada microcristalina del presunto C_4AF en la masa vítrea - del presunto C_3A , observada en el primer caso, así como la mayor cantidad de vidrio comprobada en el segundo, están de acuerdo - con el hecho de que a mayores valores de la relación A/F corresponde una menor tendencia a la cristalización, la cual es característica, ante todo, de los compuestos férricos.

En esto radica, posiblemente, otra de las explicaciones del reparto heterogéneo de la fase vítrea en las distintas zonas de los gránulos de clínker, como consecuencia del reparto no uniforme de los componentes elementales y en particular del Fe_2O_3 . Otra explicación complementaria es la de la distinta velocidad de enfriamiento de las zonas internas y periféricas de los gránulos.

En clínkeres enfriados lentamente la celita se presenta en cristales prismáticos alargados pleocroicos, mientras que en los de enfriamiento rápido aparece como formaciones dendríticas. La forma de los cristales depende del contenido en Fe_2O_3 ; si es elevado, los cristales son grandes y extendidos; si bajo, son aciculares alargados.

En cuanto a la presencia de las fases rectangular y prismática, la segunda, considerada como una modificación inestable del C_3A , aparece en clínkeres ricos en alúmina enfriados de manera relativamente rápida.

El vidrio del clínker enfriado muy rápidamente puede alcanzar según Bogue un 22% mientras que en el de enfriamiento lento sólo alcanza de 0 a 3%.

Siguiendo las experiencias de Tavasci (11), un ataque con H_2SO_4 al 1 % en C_2H_5OH de 85 % revela en el primer clínker de relación $A/F = 2$ que el vidrio periférico es coloreado (y relativamente menos abundante en Fe_2O_3 frente a Al_2O_3), mientras que en la parte interior no lo es; la relación A/F era igual a 3,3 y 3,0 en el exterior e interior del gránulo respectivamente, lo que es indicio, según lo antes expuesto, de un mayor contenido relativo en óxido férrico en el interior, y como consecuencia, de una mayor tendencia a la cristalización y un menor contenido en fase vítrea. La proporción de la parte coloreada por el reactivo era tanto mayor cuanto más se hacía avanzar la observación microscópica desde la periferia hacia el núcleo del gránulo, entre ciertos límites. A las mismas conclusiones cualitativas y cuantitativas hemos llegado también nosotros por vía puramente química, como se verá al exponer los resultados experimentales de nuestro trabajo.

El clínker procedente de distintas fábricas tiene aspecto diverso. Es fácil comprobar que hay clínkeres que exteriormente son más ricos que otros en celita, por lo que presentan una mayor compacidad en las zonas periféricas, siendo ésto un hecho general. Ello hace también que en dichas zonas sea mayor la uniformidad de distribución de la alita y la belita. La diversidad de contenido en celita en el exterior y en el interior de los gránulos de clínker se debe evidentemente a diferencias de temperatura que tienen lugar, bien en las últimas fases de la cocción, o bien en el primer período del enfriamiento, a las -

que se unen probablemente diferencias de viscosidad, acumulación de cenizas, difusión de las mismas, etc., según lo ya señalado. A pesar de ello, la belita es el constituyente que más se presenta para reconocer la procedencia de un clínker. En efecto, la belita I de Favasci e Insley, formando cristales redondeados con estrias en dos direcciones, se presenta en clínkeres que han sufrido un enfriamiento muy rápido a partir de $1,420^{\circ}\text{C}$.

La belita II de estriado más fino y preferentemente en una dirección, aparece perfectamente en clínkeres cocidos por debajo de la temperatura de transformación y enfriados muy lentamente. Abunda poco en los clínkeres industriales.

En casos particulares y con las debidas limitaciones, la observación microscópica del clínker permite sacar conclusiones acerca de la marcha y vicisitudes de la fabricación. Como ejemplos citaremos en forma resumida algunos casos expuestos recientemente por Trojer (16).

Hay clínkeres que en un espesor de 0,2-0,3 mm de la superficie del gránulo presentan una costra de $\text{C}_2\text{S } \beta$, junto con $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$; en la zona interior se observa C_3S , $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$, $\text{C}_2\text{S } \beta$ y CaO libre. Los cristales de C_3S son zonares, muestran inclusiones de $\text{C}_2\text{S } \beta$ y sus bordes se hallan tanto más corroídos cuanto más próximos se encuentran de la superficie del gránulo. Se concluye, cuando esta observación reviste carácter general, que al crudo se incorporan "componentes ácidos" (cenizas) en la misma zona de clinkerización o en sus inmediaciones y también - que el carbón utilizado es rico en cenizas.

(16) Trojer, F.- Schlüsse aus microscopischen Untersuchungen an Portlandzement-Klinkern. Zement-Kalk-Gips, 6/42, núm. 9, 312-18 (1953).

Las inclusiones de C_2S β en los cristales de C_3S aparecen cuando la sílice del crudo es cuarzosa en vez de arcillosa, sin que tenga que ver en ello la finura del material; tales inclusiones cuando abundan pueden dar idea de la naturaleza de la sílice del crudo.

Los módulos de cal libre reunidos sí reflejan una finura deficiente, como ya se ha indicado antes, más bien que una sobresaturación en cal del crudo; aparecen cuando éste contiene cuarzo como portador de sílice, el cual se muele peor que la caliza, abundando en las porciones más gruesas y provocando una heterogeneidad de distribución de componentes. Contrariamente a lo que pudiera pensarse, en general la presencia de nódulos de cal libre no siempre es indicio de cocción deficiente por falta de temperatura ni por falta de fundentes pues los clínkeres que la manifiestan son densos y compactos y presentan cristales grandes y bien formados. La existencia de cal libre rebaja el contenido en C_3S , eleva el del C_2S y nivela los del C_3A y el C_4AF , haciendo aumentar la relación C_4AF/C_3A .

Los gránulos de cal libre pueden ser "primarios" o "secundarios". Aquellos son el resultado de una falta de finura y homogeneidad y, en casos, de una cocción deficiente y se presentan en forma de gránulos gruesos. Los secundarios, que aparecen como gránulos finos, proceden de la disociación irregular del C_3S y se forman alrededor de los restos de los cristales del mismo, los cuales pierden la forma poligonal. La existencia de dicha cal libre "secundaria" denota que el clínker ha permanecido un tiempo considerable a una temperatura elevada de unos $1.200^{\circ}C$ (enfriamiento lento). Al coincidir esta observación con la presencia de restos de cok en el interior de los gránulos de clín-

ker, la explicación está en la combustión posterior del cok en la corriente de aire del enfriador, lo cual retrasa el enfriamiento. En los anillos de la zona de clinkerización y en el clínker que permanece en esta zona después de una parada del horno, el C_3S , aunque no manifieste tendencia a la disociación, como es frecuente, se descompone parcialmente en C_2S y CaO libre, pues el enfriamiento del horno es bastante más lento que el del clínker que ya formado sale normalmente de él.

La presencia de un C_3S β tal como lo describe Trojer (16), es indicio de relativamente larga permanencia del clínker sobre $1.300^{\circ}C$ después de pasar por la zona de clinkerización. En efecto, teniendo en cuenta la temperatura de ésta ($1450-1550^{\circ}C$) y la de disociación del C_3S , la de la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ del C_3S puede fijarse aproximadamente en unos $1.350^{\circ}C$.

Las fases microcristalinas del C_3A y el C_4AF sólo aparecen cuando el enfriamiento es bastante rápido y se han observado en clínkeres de hornos provistos de parrilla enfriadora Fuller. Es lógico, puesto que en el sistema $C_3S-C_3A-C_4AF-MgO$ la última cristalización tiene lugar a unos $1.280^{\circ}C$, lo que quiere decir que, cuando la aparición de estas fases es un hecho general en el clínker, éste cayó en el enfriador a esa temperatura, más o menos. Así pues, el hecho observado constituye una indicación del estado térmico del clínker al sufrir el enfriamiento, es decir, entre la clinkerización y éste.

Después de lo expuesto cabe hacer algunas consideraciones referentes a la determinación cuantitativa de las proporciones relativas de los diversos constituyentes elementales de una roca o material de origen ígneo, como es el clínker, estudiado microscópicamente por luz transmitida o reflejada. Esta de

terminación se basa en la relación que existe entre las superficies y los volúmenes ocupados por los distintos componentes mineralógicos. Claro está que la igualdad entre los porcentajes de las áreas y de los volúmenes ocupados se verifica si se cumple, entre otras, la siguiente condición fundamental: el material estudiado ha de ser petrográficamente homogéneo, es decir, que en cualquier muestra elegida, proporcionada al tamaño de los minerales a estudiar, la composición mineralógica debe ser cualitativa y cuantitativamente la misma.

Si el material estudiado es heterogéneo, la preparación en que se hagan las medidas podrá suministrar unos porcentajes en volumen exactos para la pequeña porción considerada, pero no serán representativos de todo el conjunto del material; en estos casos, para obtener resultados apropiados deben hacerse mediciones en varias preparaciones y zonas de éstas convenientemente elegidas, obteniéndose valores medios. En virtud de los resultados del presente trabajo, las consideraciones que acaban de hacerse tienen especial interés en los recuentos planimétricos de las especies mineralógicas del clínker por el método de las platinas integradoras.

El mismo Tavasci señala ya (12) que la falta de uniformidad en la distribución de los constituyentes tanto cristalinos como no cristalinos del cemento Portland puesta de manifiesto microscópicamente, es un serio obstáculo para la valoración cuantitativa, bien que aproximada, de dichos constituyentes. Ello obliga a utilizar amplias zonas de observación, lo cual requiere trabajar con pocos aumentos y esto a su vez está en oposición con el número de aumentos relativamente elevado que exige la observación de cristales muy pequeños. Por todo ello es -

conveniente observar cada gránulo de clínker en un plano diametral, a fin de compensar las heterogeneidades eventuales (o sistemáticas, añadimos nosotros), que pueden presentarse al seguir una dirección radial. En efecto, él mismo ha observado zonas nucleares menos compactas en las que la distribución de alita y belita no es homogénea, abundando a veces más la primera; en cambio en las periféricas de mayor compacidad la distribución de alita y belita es más homogénea y abundan más la segunda y los fundentes. También se observan en ellas cristales mejor desarrollados y menos corroídos. Esto podría ser tal vez efecto del rápido enfriamiento a partir de un cierto instante, después de haberse formado los primeros cristales; al congelarse en ese momento el equilibrio se evitaría la reacción entre el resto de fase líquida aún sin consolidar y los cristales ya formados.

Cuando las mediciones con platina integradora se efectúan a lo largo de un recorrido de 50-70 mm el error puede ser del 2%; si la probeta está mal elegida o se trabaja sobre zonas con acumulación de algún componente en particular, el error puede ser superior al 6%.

(Continuará)

- - -