

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

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

Dr. J. Calleja Carrete

- - -

4. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.--

Los datos numéricos consignados en las tablas precedentes permiten poner de relieve una serie de hechos por cuanto se refiere a cada uno de los grupos de resultados, tanto experimentales como calculados. Se sigue el mismo orden que el de los puntos del apartado 3, haciendo en cada caso mención a las distintas series de experiencias.

a) Análisis químico.--

Si se comparan entre sí los datos analíticos consignados en las tablas 2 y 3 referentes a la primera serie, y también los de las 15 y 16 correspondientes a la segunda, así como los de la 24 relativos al clinker cocido con fuel, se ponen de relieve las siguientes hechos:

1º.- En cuanto a los componentes mayores y menores del clinker tenidos en cuenta en este estudio, sólo se observan diferencias notables, siempre del mismo signo, entre los correspondientes a las zonas corticales y nucleares, por lo que se refiere a  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$  libre.

2º.- Las cifras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son siempre más elevadas en las zonas periféricas que en las interiores.

3º.- Las cifras de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}$  libre (1) son, por el contrario, más elevadas en el interior que en el exterior de los gránulos del clinker.

4º.- En los casos estudiados las diferencias señaladas son del orden del 5 al 7% para el  $\text{SiO}_2$ , del 20% para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , del 10 al 15% para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y del 50% al 100% para el  $\text{CaO}$  libre, aproximadamente.

En cuanto a la mayor abundancia relativa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con respecto al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las zonas periféricas, lo que se confirma al tener en cuenta las relaciones  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  en ambas zonas, y las relaciones de cada óxido en una y otra zona -véase el siguiente punto b)-, tiene su explicación en la mayor fusibilidad de los compuestos férricos, que al ser los primeros en fundir y formar fase líquida, engloban porciones de crudo sólido pulverulento, comenzando así la formación de los gránulos; ésta se completa después con la fusión de los compuestos de alúmina, que engloban a su vez a los gránulos preformados, junto con nuevas porciones de crudo.

Naturalmente no cabe pensar en una separación tajante - de los compuestos férricos y aluminicos en cuanto a fusión se refiere, pues es muy verosímil que la de ambos sea parcialmente simultánea, aunque con tendencia a ser anterior la de los férricos. Por ello y según el mecanismo expuesto, unido a una mayor lentitud en la difusión de la alúmina con respecto a la del óxido férrico, tal vez por razones de viscosidad, puede explicarse la mayor abundancia relativa de la primera respecto del segundo en las zonas corticales.

La enorme diferencia de cal libre en la periferia y en el núcleo es consecuencia de su mayor dificultad de combinación con la sílice, dada la mayor escasez relativa de fundentes mineralizado

res y fase líquida en aquél, unido a una menor temperatura en el interior de los gránulos, después de formados éstos.

b) Índice y Módulos.-

Al comparar entre sí los resultados de las tablas 4 y 5 que se refieren a las cortezas y núcleos de la primera serie de experiencias así como los de las tablas 17 y 18 de la segunda serie, y los de la tabla 25 correspondiente a los ensayos realizados con clínker cocido con fuel-oil se ponen de manifiesto los siguientes hechos:

- 1º.- Por lo que se refiere al módulo hidráulico MH, al índice de resistencia química IR y al índice real de hidraulicidad IH, apenas hay variación entre los valores encontrados en las zonas periféricas y nucleares de los gránulos, particularmente por lo que respecta al primero de los citados; el segundo y más aún el tercero parecen tener una pequeña tendencia a ser menores en las cortezas que en los núcleos.
- 2º.- Los módulos que sensiblemente son distintos en ambas zonas son el silíceo MS y el aluminico o de fundentes MF, así como el grado de saturación en cal GS; el primero es bastante menor y el segundo y el tercero algo mayores en las cortezas que en los núcleos.

Que el módulo hidráulico, el índice de resistencia química y el índice real de hidraulicidad sean prácticamente iguales en las distintas zonas de los gránulos, con independencia del espesor

relativo considerado en cada una de ellas (comparación de los resultados de la primera y segunda serie de experiencias), es normal, puesto que en las expresiones de aquellos intervienen óxidos tanto ácidos como básicos considerados globalmente, y hay que admitir en el crudo una homogeneidad bastante elevada. La cal total es aproximadamente igual dentro que fuera del gránulo y la combinada algo mayor fuera; como la suma  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  es también algo mayor fuera, las eventuales diferencias se compensan aproximadamente, de forma que el módulo hidráulico es el mismo. La suma  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  es aproximadamente igual en la periferia que en el núcleo, por lo que teniendo en cuenta lo dicho para la cal, se explica que el índice de resistencia química y el real de hidraulicidad presenten una pequeña tendencia a ser menores en la zona cortical.

Razonablemente el módulo silícico ha de ser bastante menor en la corteza que en el interior de los gránulos, si se considera que en aquella la sílice es igual o menor y la suma  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  bastante mayor. En cuanto al módulo aluminico o de fundentes, como relación  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , el ser algo mayor fuera que dentro proviene de que el exceso de alúmina en el exterior del gránulo con respecto al interior del mismo es relativamente algo mayor que el exceso de óxido férrico, como lo prueban las relaciones  $\text{Al}_2\text{O}_3$  exterior/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  interior y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  exterior/  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  interior.

El grado de saturación de cal es mayor en las zonas periféricas como consecuencia de la escasez o ausencia de cal libre en ellos, resultado a su vez de la mayor facilidad de unión de la cal con los componentes ácidos, al ser mayor la temperatura de clinkerización en la parte exterior de los gránulos y mayor la cantidad de fundentes mineralizadores y fase líquida presente [5,d)].

o) Composición potencial.-

Lo más saliente respecto de las composiciones potenciales de cortezas y núcleos, tal como se observa en las tablas 2 y 3, 19 y 20, y 26, es el mayor contenido en  $C_3A$  y  $C_4AF$  de las primeras respecto de los segundos.

El mayor valor de la relación  $C_3A$  exterior/ $C_3A$  interior respecto a la relación  $C_4AF$  exterior/ $C_4AF$  interior responde a lo ya indicado en los puntos a) y b). Ello se refleja también en los valores de las relaciones  $C_4AF/C_3A$  en ambas zonas del gránulo, siendo menor en las corticales que en las nucleares.

En cuanto a los valores de  $C_3S$  y  $C_2S$ , así como a la relación entre ambos en dichas zonas, se aprecia, por término medio, que en las cortezas los del  $C_3S$  son algo mayores y los del  $C_2S$  menores, siendo también mayor la relación  $C_3S/C_2S$ . Ello estaría de acuerdo con los resultados comentados anteriormente, pues a mayor facilidad de combinación de la sílice y la cal debe corresponder una mayor basicidad en los silicatos cálcicos resultantes.

También corroboraría lo expuesto en el sentido de que los clinkerres (o las zonas) abundantes en  $C_3A$  contienen mayor proporción de  $C_3S$  que el que resulta de aplicar el cálculo de Bogue.

No obstante, las conclusiones del análisis estadístico de los resultados obtenidos no permiten hacer afirmaciones ni siquiera hipótesis en ningún sentido. Aparte de que, al no cumplirse en todo momento las condiciones de equilibrio durante el enfriamiento del clinker, lo que en las condiciones de equilibrio tenga lugar a la temperatura de clinkerización puede no reflejarse en los resultados tanto experimentales como calculados obtenidos después al estudiar dicho clinker. Además, las condiciones del mismo enfriamiento son -

evidentemente muy distintas para las zonas periféricas y para las interiores, pudiendo tener o no tener lugar en cada caso combinaciones o desdoblamientos entre los productos formados y los aún sin transformar, en el sentido de aumentar o disminuir el contenido de algunas fases.

d) Fase líquida.-

Las tablas 8 y 9, 21 y 22, y 27, ponen claramente de manifiesto que a las zonas periféricas de los gránulos del clinker les corresponde en todo caso y a cualquiera de las temperaturas consideradas, un mayor contenido en fase líquida que a las zonas interiores.

Con exclusión de los álcalis y a igualdad de contenido en magnesia (como sucede en los casos estudiados), la relación entre los contenidos en fase vítrea de las cortezas y los núcleos de los gránulos a las temperaturas indicadas es la misma a  $1.450^{\circ}$  que a  $1400^{\circ}\text{C}$  y muy poco mayor que a  $1.340^{\circ}\text{C}$  (como consecuencia de la so la intervención del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el cálculo a esta temperatura).

El mayor contenido en líquido en las partes externas de los gránulos explica el mayor valor que en ellas alcanza el grado de saturación en cal [5,b)], lo cual debería también llevar consigo un mayor contenido en  $\text{C}_3\text{S}$ .

El intervalo de formación de fase líquida es más amplio en el núcleo que en la corteza de los gránulos como consecuencia de la menor proporción relativa de alúmina y óxido férrico en aquél.

Cabe indicar que se ha observado en algunos hornos rotatorios de vía húmeda la formación de grandes bolas de clinker en ocasiones en que simultáneamente se obtiene un clinker granulado fi

no. Tanto unos como otros son compactos, lo cual es indicio de cantidad suficiente de fase líquida y buena cocción a temperatura adecuada.

En otras circunstancias los mismos hornos producen clínker granulado fino en ausencia de bolas, pero entonces los gránulos son tan compactos y una cierta proporción de ellos aparece incocida, sobre todo en la parte interna de los mismos; lógicamente parece ser debido a insuficiencia de fase líquida para la clinkerización, tal vez por cocerse a temperatura inferior a la necesaria, ya que ello sucede con mayor frecuencia en el caso de crudos bajos en óxido férrico.

e) Conclusiones del análisis estadístico de los datos de la primera serie de experiencias.-

De los datos expuestos en el apartado [4,e)], tablas 10 y 11, se deduce que por lo que se refiere a las cifras analíticas de cal, sílice, alúmina y óxido férrico (y lo mismo respecto de los restantes componentes del clínker) está justificado en todo momento el considerar las medias aritméticas a todos los efectos. Esto quiere decir que, al tratar de poner de manifiesto diferencias analíticas - en distintas zonas de los gránulos de un clínker de una procedencia dada, o entre clínkeres de distinta procedencia, basta con una operación analítica efectuada con cada muestra constituida por las distintas zonas separadas de los diferentes gránulos considerados, y reunidas entre sí para formar un conjunto medio. Esto reduce a una sola en cada caso las operaciones analíticas, y las de preparación de muestras, si bien no las operaciones de separación de las muestras parciales para obtener la muestra media.

Lo antedicho vale indistintamente, tanto si se trata de zonas corticales de gránulos de clínker, como de zonas nucleares.

En cuanto a los valores del  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$  (tablas 12 y 13) se observa que las dispersiones son más elevadas en las zonas nucleares que en las corticales, particularmente por lo que se refiere al  $C_3S$  y  $C_2S$ . Ello hace que la diferencia en las medias aritméticas de ambos constituyentes en los núcleos y las cortezas sean menos significativas que las de las medias aritméticas del  $C_3A$  y el  $C_4AF$ .

Así pues, al comparar las zonas corticales y nucleares de los gránulos de clinker desde el punto de vista de su composición potencial calculada, sólo sirven las medias aritméticas del  $C_3A$  y el  $C_4AF$  en cuanto a establecer diferencias que sean el reflejo de un hecho real que responde a un fenómeno. De las cifras medias del  $C_3S$  y el  $C_2S$  no se puede decir lo mismo; tan sólo tienen un cierto valor por lo que se refiere a las cortezas, pero no a los núcleos. Por ello ambas zonas no pueden compararse ni puede tampoco sacarse conclusiones a base de un cotejo de estos datos medios. Análogas conclusiones resultan de la observación de la tabla 14 que da los límites de error absoluto y relativo para los niveles de confianza considerados.

Parece deducirse de esto que, pese al hecho bien probado de la mayor abundancia de fundentes y mineralizadores en las zonas corticales con respecto a las interiores de los gránulos del clinker, no puede establecerse una relación entre los contenidos de  $C_3S$  y  $C_2S$  de ambas zonas, tal vez debido a distintas causas. Entre las más salientes deben contarse, por una parte, la insuficiencia del cálculo de Bogue, aplicado al clinker industrial, aún teniendo en cuenta todos los datos precisos y todos los factores de corrección, al no cumplirse ni aproximadamente las hipótesis que sirven de base a aquél; por otra parte, las condiciones tan distintas de

las mencionadas zonas, tanto durante la elevación de temperatura a partir del comienzo de la clinkerización, como en el mantenimiento a la máxima temperatura alcanzada por una y otra, como finalmente durante el enfriamiento, deben jugar su papel.

Se deduce también que la mayor homogeneidad de resultados se obtiene en las zonas corticales, incluso por lo que se refiere al  $C_3S$  y al  $C_2S$ . La mayor abundancia de fundentes y fase líquida hace por tanto que las reacciones transcurran con mayor regularidad e incluso reproducibilidad, tanto por lo que se refiere al período de calentamiento como al de enfriamiento; los regímenes térmicos en ambos períodos deben ser también más regulares en las zonas periféricas.

(Continuará)