

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

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

Por el Dr. José Calleja Carrete

- - -

1.- INTRODUCCION

En un trabajo anterior, (1) del cual puede considerarse el presente como una continuación, se puso de manifiesto la distribución heterogénea de la cal libre (CaO) en los gránulos de clinker de cemento Portland, en el sentido de que esta cal no combinada es más abundante en la parte interna o núcleo de los citados gránulos, donde alcanza valores máximos, que en las zonas periféricas o corticales de los mismos, en las que es poco abundante o inexistente.

Esto parecía indicar que la distribución de la cal libre en los gránulos podría tener lugar de manera creciente de afuera hacia adentro, según una dirección radial, y acaso de forma continua.

Dado un tal reparto de la cal sin combinar, cabía pensar en hallar también diferencias entre las cortezas y los núcleos de los gránulos en cuanto a la cal total (combinada y libre), así como con respecto a las cifras correspondientes a los componentes ácidos (sílice, alúmina y óxido férrico) y particularmente a las de los dos últimos, como fundentes y principales formadores de la fase líquida a la temperatura de clinkerización. Si bien el primer punto, es decir,

-
- (1) Calleja, J.- Contribución al Estudio de la Estructura del Clinker de Cemento Portland. I. Heterogeneidad en la Distribución de la Cal Libre.
U.A.M.C., N° 24 (1952)
Informes de la Construcción, N° 40, abril 1952.
An. Fis. y Quím., B 48, 531, 1952
- Die heterogene Verteilung des freien Kalkes im Portlandzement-Klinker.
Zement-Kalk-Gips, 5/41, 206 (1952).

el referente a la cal total podía ser dudoso, por cuanto que la su ma de cal libre y combinada puede ser verosímilmente constante e igual en ambas zonas, sin más que admitir que allí donde hay más cal libre hay relativamente menos cal combinada (y tal vez menor proporción de C_3S con relación al C_2S , por ejemplo), la mayor abu ndancia de componentes ácidos en las zonas con poca o ninguna cal li bre parece, razonablemente, más evidente.

2.- IDEAS GENERALES Y ANTECEDENTES

a) Aspectos Fisicoquímicos de la fabricación del clinker en hornos rotatorios

En efecto, aparte de las consideraciones de carácter qui mico que tienden a corroborar esta idea, hay hechos de naturaleza física y fisicoquímica que la abonan.

Las reacciones que tienen lugar en la cocción del cemen- to en hornos industriales y que provocan la formación de las espe- cies químicas que constituyen el clinker del cemento Portland se ve rifican entre sólidos pulverulentos. Tan sólo al final de la opera- ción se forma una parte, pequeña en general, de fase líquida que ac tua de medio en el que transcurren las reacciones finales del pro- ceso.

En sistemas homogéneos en fase gaseosa y más aún en fase líquida (componentes líquidos miscibles o disoluciones), las inte- racciones de los componentes suelen ser generalmente rápidas. En es tos casos los productos resultantes dependen de la naturaleza y con centración de aquéllos, así como de la temperatura.

Pero en el caso de reacciones en estado sólido, las oua les se producen en la superficie de las partículas o gránulos, in- terviene otro nuevo factor, la difusión, ya que para que el proce- so avance es preciso que sucesivas porciones de sólido no atacado

afluyan hacia la película o capa externa de reacción, o bien penetre desde el exterior, también por difusión, el otro cuerpo reactivo. En ambos casos la capa de reacción se va trasladando hacia el interior de las partículas.

Los procesos de difusión en general, y en particular en el caso presente, son lentos, por lo cual si se pretende que las reacciones entre sólidos se verifiquen de manera total y en la forma deseada, es preciso tener en cuenta, no sólo la temperatura, sino también el tiempo, es decir, la duración de la cocción en el caso de la fabricación del cemento. Si el tiempo de reacción no es suficiente, los productos formados no solamente no serán en su totalidad los correspondientes a la reacción completa, sino que cualitativa y cuantitativamente dependerán de dicho tiempo.

En razón a la difusión es preciso también que los materiales integrantes del crudo de cemento Portland sean pulverizados muy finamente (molienda) y mezclados hasta conseguir un todo uniforme (homogeneización), pues sólo así se consigue facilitar las reacciones y hacer que éstas tengan lugar con uniformidad en toda la masa. De otro modo, una zona de partículas de cal puede ser arrastrada tan lejos de otra formada por componentes ácidos, que aquéllas permanezcan en la mezcla en forma de cal libre.

El grado de finura y los de mezcla y homogeneización tienen a este respecto especial importancia en casos en que, como sucede por ejemplo al tratar de obtener el silicato tricálcico, ello no se logra a partir de una mezcla fundida de sus componentes, dado el estrecho campo de estabilidad de dicho compuesto. En tales circunstancias la reacción cuantitativa entre fases sólidas sólo se logra a base de finura y homogeneidad.

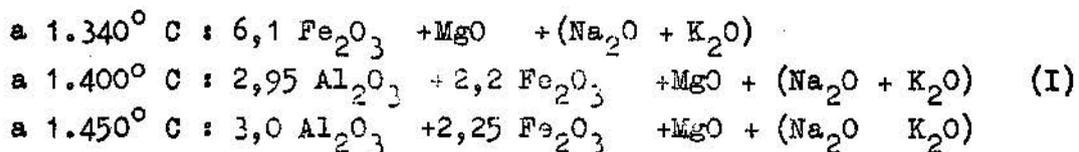
Procesos de difusión del tipo de los que acabamos de mencionar se han observado al estudiar las modificaciones que en deter-

minadas condiciones ejercen las cenizas del combustible sobre el clinker, como se verá más adelante.

Reacciones entre fases sólidas tienen lugar ya a temperaturas inferiores a la de sinterización.

En efecto, la formación del C_4AF parece que tiene lugar ya a $1000^{\circ}C$, si bien sólo transcurre con mayor rapidez a más alta temperatura; el C_3S puede también producirse a $1300^{\circ}C$, aun en ausencia de fase líquida. Aparte de que la unión del C_2S con el CaO para formar el C_3S no tiene lugar sino por encima de $1200^{\circ}C$, pues éste es el límite inferior de estabilidad de dicho compuesto, las reacciones entre sólidos transcurren despacio en esta zona de temperaturas. El Fe_2O_3 tiene, además de su influencia en la formación de la fase líquida como veremos a continuación y más adelante, su importancia notable para las reacciones que se producen antes de la sinterización, facilitándolas y acelerándolas, tratándose tal vez de la formación del C_4AF que, como queda indicado, puede tener ya lugar a $1000^{\circ}C$.

Pero además de las reacciones entre fases sólidas, en el caso del cemento se dan otras que se verifican en disolución, pues en el horno rotatorio, a la temperatura de clinkerización existe un contenido en fase líquida que oscila entre el 20 y el 30% del total de la masa en cocción. El porcentaje de fase líquida a las temperaturas indicadas puede calcularse aproximadamente según Lea y Parker (2) mediante las siguientes fórmulas:



aplicables cuando la relación A/F es superior a 1,38.

(2) Lea, F. M. y Parker, I. W., Building Research, Tech. Paper N^o 16 (1935).

Si bien en el sistema cuaternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ el líquido aparece a 1340°C , en el caso del clinker industrial se forma ya antes, a unos $1250\text{-}1300^\circ\text{C}$, debido a la existencia de eutécticos en que intervienen la magnesia y los álcalis y que funden a temperatura más baja que los del citado sistema. Los efectos exotérmicos que tienen lugar en su formación tienden a rebajar las temperaturas de reacción. Así pues, en el caso del clinker industrial a 1340°C , la fase líquida adquiere ya un cierto valor, dado por la primera de las fórmulas (I). Pero según Kuhl hay un margen de $100\text{-}150^\circ\text{C}$ entre el comienzo de la fusión y la cocción del clinker, por ser precisa una cantidad suficiente de fase líquida para que el C_3S se forme con la velocidad adecuada.

La temperatura a que comienza la fusión es casi proporcional al contenido en Fe_2O_3 .

La fase líquida está constituida esencialmente por la alúmina y el óxido férrico. Por las acciones mecánicas a que está sometido el material dentro del horno, esta fase líquida, en la que es de suponer una notable viscosidad, formará con el resto del material sólido que no ha alcanzado la fusión, los gránulos de clinker. El interior de éstos queda ocupado de preferencia por la fase sólida, mientras que el exterior estará constituido en su mayor parte por la fase líquida: aluminatos y aluminoferritos cálcicos, después de verificarse la combinación de la alúmina y el óxido férrico con la cal.

En cuanto a la sílice y los silicatos, si bien estos últimos se forman en parte por reacción en estado sólido, como se ha indicado, en parte se forman también en el seno de la fase líquida, de donde se deduce que, prescindiendo de que se forme de preferencia el silicato cálcico más básico o el menos básico en unas condiciones dadas, lo cual dependerá de la temperatura y vendrá dado, para la composición considerada, por el correspondiente diagrama de fases, la

combinación total de la cal por reacción con la sílice se verificará con mayor facilidad en presencia de fase líquida y, por consiguiente, de fundentes. Es decir, de acuerdo con lo anterior, la existencia de cal libre es más difícil en la periferia que en el interior de los gránulos del clinker. Tampoco se tiene en cuenta el efecto que en cada caso particular puede tener la velocidad de enfriamiento del clinker resultante respecto de la evolución de un sistema que se admite ha alcanzado el equilibrio a la temperatura de clinkerización. Sobre esto se insistirá después.

Lo antedicho tiene teóricamente una validez general, con independencia de otros considerandos, como puede ser entre otros, por ejemplo, la influencia de las cenizas del combustible empleado en los hornos, caso de ser éste carbón.

- - -

(Continuará)