

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

611-22 NUEVAS TECNICAS EN LAS INVESTIGACIONES DE LA QUIMICA DEL CEMENTO

(New Techniques for New Approaches to Cement Chemistry)

Autor: F. Ordway y T. F. Newkirk

De: "CERAMIC AGE" Vol. 58, nº 5, pág. 28

- - -

Sin que pueda decirse propiamente que los avances logrados en los últimos tiempos en la química del cemento hayan conducido al esclarecimiento total de la constitución del portland y a la explicación verídica de sus reacciones con el agua, es evidente que algunas nuevas técnicas han sido puestas a punto, en especial dos de ellas relativas: a la centrifugación a temperatura elevada y al crecimiento de cristales simples de silicatos. Estas técnicas serán descritas al final de este trabajo.

Formación del clinker de cemento

Los primeros intentos para mejorar la calidad de los clinkers se llevaron a cabo modificando y analizando las mezclas crudas antes de su entrada en el horno. De este tipo de experiencias se sacaron numerosas conclusiones de orden empírico.

Luego vinieron los estudios de fases y la determinación de los diagramas de equilibrio, cuestiones que ocuparon la atención de numerosos investigadores durante varias décadas. Hoy puede decirse que son perfectamente conocidos los diagramas binarios y ternarios (y algunos cuaternarios) que intervienen en la fabricación del portland. Estos equilibrios de fases condujeron a unos métodos más racionales para el control de la composición en la fa-

bricación del cemento, dando lugar a la preparación de clinkers mejores. El estudio individual de los componentes mineralógicos del clinker permitió modificaciones en la composición, tendentes a la obtención de cementos especiales tales como los de bajo calor de fraguado.

Ciertamente que el empleo de los datos de equilibrio puede ser puesto en tela de juicio, puesto que, en el interior de los hornos de cemento no se alcanza, en ningún caso, el equilibrio. Aunque se han utilizado en algunos casos correcciones semiempíricas para tener en cuenta esta circunstancia, los resultados prácticos no coinciden con los calculados más que dentro de ciertos límites. Para obtener un conocimiento más completo de las reacciones que ocurren en el proceso de fabricación del cemento es preciso tener en cuenta, no solo los silicatos y aluminatos como componentes principales del portland, sino los demás constituyentes tales como los compuestos formados por el sodio, potasio, hierro etc. presentes siempre en los crudos. Pero esto lleva consigo el estudio de sistemas con cinco, seis y aún siete componentes, que darían lugar a diagramas de equilibrio de una complejidad enorme. En una palabra, si se han de trazar los diagramas de 5, 6 y 7 componentes, el trabajo que queda por realizar a los investigadores en este campo es muy superior a todo lo realizado hasta la fecha. Estas dificultades son las que limitan, hasta el presente, los estudios de fases.

Los autores (que trabajan en el National Bureau of Standards, de Washington) anuncian nuevos intentos experimentales, basados en un método nuevo, cual es el seguir en el laboratorio el curso de la cristalización de un clinker, con objeto de obtener datos que permitan predecir una cristalización -

real de los componentes del cemento. Se trata de investigar la naturaleza del líquido formado en pequeña cantidad cuando una muestra de clinker se cuece a temperatura relativamente baja. Esto puede hacerse con cierta facilidad, calentando el clinker a una temperatura adecuada y separando la fase líquida formada. Esta fase puede ser analizada y reproducida por vía de síntesis. A su vez, el curso de la cristalización de esta fracción puede seguirse calentándola a temperatura más baja, separando y analizando el "liquidus" y así sucesivamente. Por repetición de este proceso, disminuyendo la temperatura a cada cristalización, puede encontrarse el punto invariante correspondiente al final de la cristalización del clinker de cemento portland en un sistema de multi-componentes. Se encuentra en vías de estudio, siguiendo esta técnica, el sistema senario: cal-alúmina-sílice-potasa-sosa-óxido férrico. El dispositivo empleado en estas separaciones será descrito más adelante.

Estudio de estructuras cristalinas

Al mismo tiempo que el estudio estructural del clinker de cemento progresa hacia detalles "mas finos", la etapa siguiente en este estado de cosas es la separación de las diversas fases cristalinas y la determinación de sus estructuras cristalinas. A este respecto, no hay más que recordar los numerosos esfuerzos realizados por varios investigadores que han trabajado con métodos de difracción de rayos X en polvos. El análisis estructural completo de los componentes del clinker se ha visto frenado, hasta ahora, por la complejidad de los sistemas y por la carencia de muestras (cristales) adecuadas. El cristalógrafo inglés, Dr. Bernal, ha llevado a cabo, en los últimos años, loables esfuerzos sobre -

el análisis de los silicatos tri y dicálcico, si bien estas investigaciones aun no han sido concluidas.

Los autores del presente trabajo anuncian un considerable avance en la preparación de cristales simples de silicato tricálcico por fusión de cal y alúmina, sin el empleo de mineralizadores, bajo control y observación continuos. (véase más adelante).

Hidratación del cemento

A pesar de los muchos trabajos realizados sobre la naturaleza de los procesos que ocurren cuando el cemento entra en contacto con el agua, aún nos encontramos muy lejos de haber comprendido la causa de las propiedades hidráulicas del cemento, - que hacen de éste un aglomerante tan valioso. Parecen existir, no obstante, ciertas analogías entre el endurecimiento y adhesividad del portland y algunos procesos similares que ocurren en ciertos sistemas orgánicos ó biológicos.

Las propiedades de la fracción gel de una pasta de cemento recuerdan algo a las de un "jarabe" de resina sintética - parcialmente polimerizada. Debido a la presencia de grupos atómicos relativamente grandes, con una estructura en plaquetas, - el material posee una elevada viscosidad. Gradualmente, tan pronto se van formando uniones cruzadas ó transversales, el material se vuelve más duro. Es cierto que la naturaleza de los polímeros y el mecanismo de polimerización son muy diferentes de lo que ocurre en estos compuestos inorgánicos, pero es posible que nuestros conocimientos de los polímeros orgánicos puedan ser una gran ayuda en la comprensión de las propiedades de estos "polímeros" inorgánicos.

El importante papel que la estructura física puede jugar en la adhesión entre la pasta de cemento y las partículas de árido, ha sido puesto de manifiesto por Frank H. Dickey en la preparación de un gel de sílice especialmente adsorbente. Este autor ha considerado la teoría de la especificidad biológica de Pauling, que supone que se forman anticuerpos en la sangre por un proceso de deposición de cadenas moleculares, para formar una especie de "molde", mientras que las moléculas de proteínas, extrañas al sistema, constituyen el "modelo". Cada molécula de la cadena tiende a depositarse en la posición más estable, de tal modo que el molde es complementario "de forma" de la molécula de proteína original, en cuanto a la distribución de cargas positivas y negativas sobre su superficie y en la distribución de átomos que tienden a formar puentes de hidrógeno. A causa de estas estructuras compactas, la molécula de anticuerpo reacciona energicamente con la proteína específica que actúa como modelo, mientras que reacciona muy débilmente con otras proteínas.

Dickey preparó diferentes geles de sílice adsorbente empleando soluciones de silicato sódico adicionadas con diferentes materias colorantes, diferentes, pero de estructuras muy similares. Por acidificación de estas soluciones se obtienen los geles precipitados. Una vez secos los geles, realizó la extracción de las materias colorantes y ensayó de poder adsorbente de cada material. Pudo comprobar así que cada gel adsorbía energicamente el colorante empleado en su preparación, mientras que lo hacía débilmente con los demás. Es evidente, según se desprende de esta instructiva experiencia, que existe un efecto específico de "molde", de hueco que hace que las moléculas del colorante se acomodan de preferencia en los lugares ó huellas que poseen su propia forma.

Estos experimentos confirman que un silicato, precipitado de una disolución acuosa, se conforma o adapta, en cuanto a su estructura, con toda fidelidad, al objeto con el cual se encuentra en contacto. Probablemente, los grupos silicato de la pasta de cemento son adsorbidos sobre la superficie del árido antes de que la pasta comience a endurecer y, al ocurrir la polimerización los grupos adsorbidos se localizan o "atornillan" en la misma posición, fuertemente unidos a las partículas de árido. Si tal proceso ocurre en la superficie, o en una gran parte de la misma, del árido, la resistencia de su unión al cemento será mayor que la adhesividad del propio cemento.

Desde un punto de vista estructural, los procesos que ocurren en la hidratación del cemento, son muy difíciles de estudiar, debido a la estructura extremadamente fina de las partículas formadas después del fraguado. Es de esperar que el microscopio electrónico aporte cierta ayuda en estas técnicas.

Destrucción del hormigón

Los tres tipos más importantes de deterioro del hormigón son:

- a) Por el empleo de áridos reactivos tales como flint ó ópalo que contienen sílice fuertemente reactiva.
- b) Por contacto de los hormigones con aguas sulfatadas.
- c) Por ciclos alternados de congelación y deshielo.

Los autores insisten brevemente sobre estos tres modos de destrucción, bien conocidos por otra parte, y comentan las formas usuales de combatirlos.

Centrifugación a temperatura elevada.

En párrafos anteriores hemos hecho diversas alusiones a la separación de los "liquidus" formados durante la cocción de clinkers de laboratorio, con vista al estudio de puntos de equilibrio. El aparato empleado para estas separaciones (en el N.B.S.) puede verse completo en el fig. 2. Es un horno de tubo vertical, con resistencia de platino, debajo del cual vá montado un motor de alta velocidad (17.000 r. p. m.) que hace girar al rotor de mullita que forma la "cesta" de la centrifuga. La disposición del motor, acoplamiento, elemento calefactor y rotor de mullita, pueden apreciarse perfectamente en la fig. 3. El cojinete de acoplo vá refrigerado con agua que circula por los tubos visibles en la figura. El rotor de mullita puede verse en detalle en la fig. 4. en la que pueden apreciarse su forma especial, la tapa y los dos orificios, formando ángulo de 50° con el eje de giro, en los que van colocados sendos crisoles de platino de 6 mm. de diámetro - por 15 mm. de altura, en los cuales se colocan las muestras. Estos crisoles llevan un falso fondo perforado de forma que en la parte superior se retiene la materia sólida mientras que el "liquidus" pasa por los orificios.

Aunque la técnica de centrifugación a alta temperatura (hasta 1.600 °C ó más) se encuentra todavía en la infancia, El Sr. Newkirk anuncia yá la consecución de resultados muy interesantes. Este investigador ha sometido a la centrifugación muestras de clinker, a 1.600°, durante una hora, y ha podido separar una fracción sólida y otra formada por un líquido oscuro. Las verdaderas dificultades de esta técnica comienzan cuando se quiere analizar la fracción líquida separada. De todos modos, la centrifugación á temperatura elevada, además de constituir una gran pro

mesa en el estudio de los componentes del clinker, ha prestado ya considerables servicios en investigaciones cerámicas.

Aparato para llevar a cabo el crecimiento de cristales.

Tambien ha tenido su origen en el National Bureau of Standards y sirve para provocar el crecimiento de cristales simples a alta temperatura. Fué diseñado y construido este aparato al tratar de obtener cristales de silicato tricálcico para estudios de difracción con rayos X. Se trata de provocar el crecimiento de un cristal a partir de una pequeña porción de un fundido. La única limitación del equipo que vamos a describir es la obtención de cristales de tamaño relativamente pequeño, aunque suficiente para los estudios de estructuras con rayos X.

El aparato es del tipo de "alambre caliente" y un aspecto esquemático del mismo puede verse en la fig. 5. Hay un fino alambre en forma de V formado por un par platino-platino/rodio en el cual el vértice de la V es la soldadura. Este alambre fino vá conectado a otros alambres de platino más gruesos y sirve al mismo tiempo como elemento calefactor y como termopar para la determinación de temperaturas. El conjunto se monta debajo de la platina de un microscopio estereográfico con objeto de seguir visualmente el crecimiento del fundido. El cristal se forma mediante una gotita de fundido depositada en el vertice de la V, por capilaridad. El microscopio y demás accesorios son debidamente protegidos del calor.

En este tipo de aparatos de alambre caliente, la observación del crecimiento del cristal es muy facil pero el control difícil. Por ello se ha dispuesto un esquema de indicación de temperaturas que puede verse en la fig. 6. Hay que hacer obser-

var que la alimentación del alambre calefactor se hace, nó con corriente de la red (60 ciclos en EE. UU.) sino con una audiofrecuencia de unos 5 kc/seg. engendrada por un oscilador y amplificada por un amplificador provisto de un transformador de acoplamiento destinado al equilibrio de impedancias. La corriente continua engendrada en los bornes del termopar en virtud del calentamiento, se separa del circuito alimentador de alterna de 5kc, mediante un condensador de bloqueo. Las determinaciones de temperatura en la "gotita" pueden realizarse de forma continua al mismo tiempo que progresa la cristalización.

El hecho de que la temperatura pueda ser medida con toda la comodidad y precisión y que la cristalización pueda ser observada continuamente, hacen de este aparato el más adecuado para la "fabricación" de cristales simples de hasta 0,5 mm. de tamaño.

Es indudable el interés del artículo de los Ser. Ordway y Newkirk, razón por la cual le hemos dado a esta nota una extensión considerable. Aparte de "poner en su punto" muchas de las cuestiones de interés palpitante relativas a la química del cemento y del hormigón, aportan dos nuevas herramientas en las investigaciones en este campo: 1) centrífuga de alta temperatura y el aparato para la obtención de cristales simples. Aparatos que, convenientemente manejados, pueden dar lugar a innumerables experiencias de laboratorio del más alto interés.

- - -

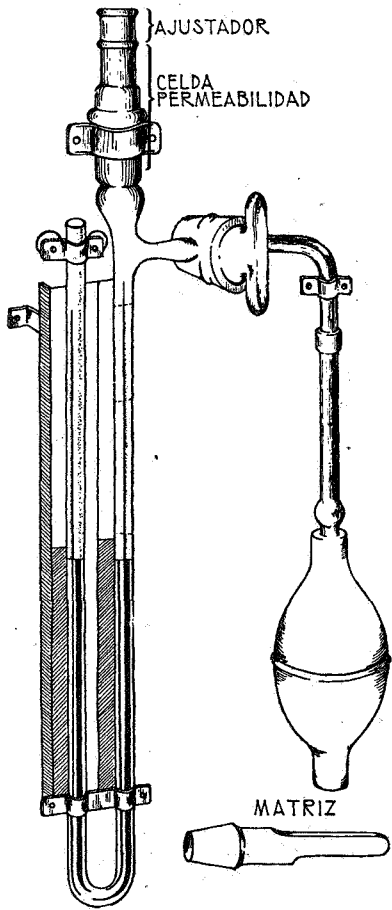


Fig. 1.

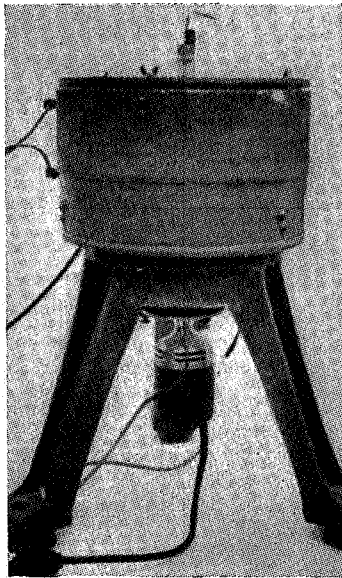


Fig. 2.

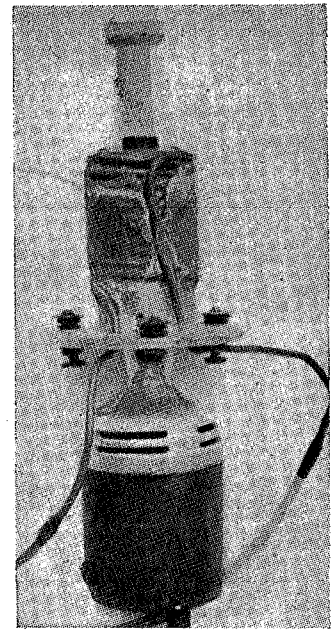


Fig. 3.

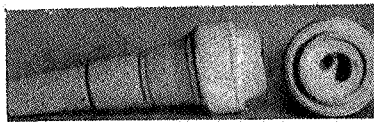


Fig. 4.

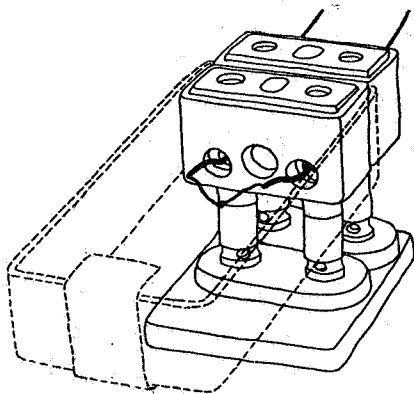


Fig. 5.

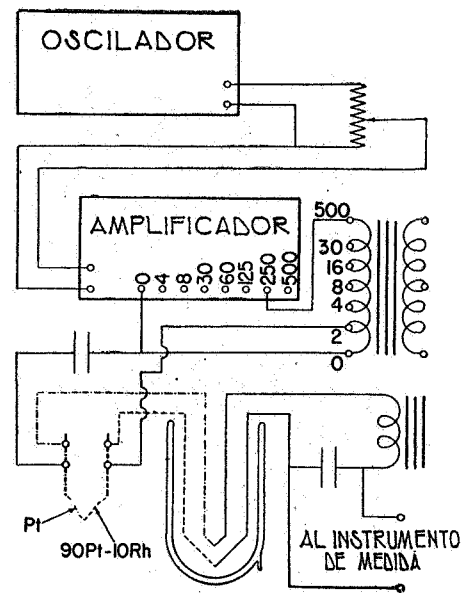


Fig. 6.

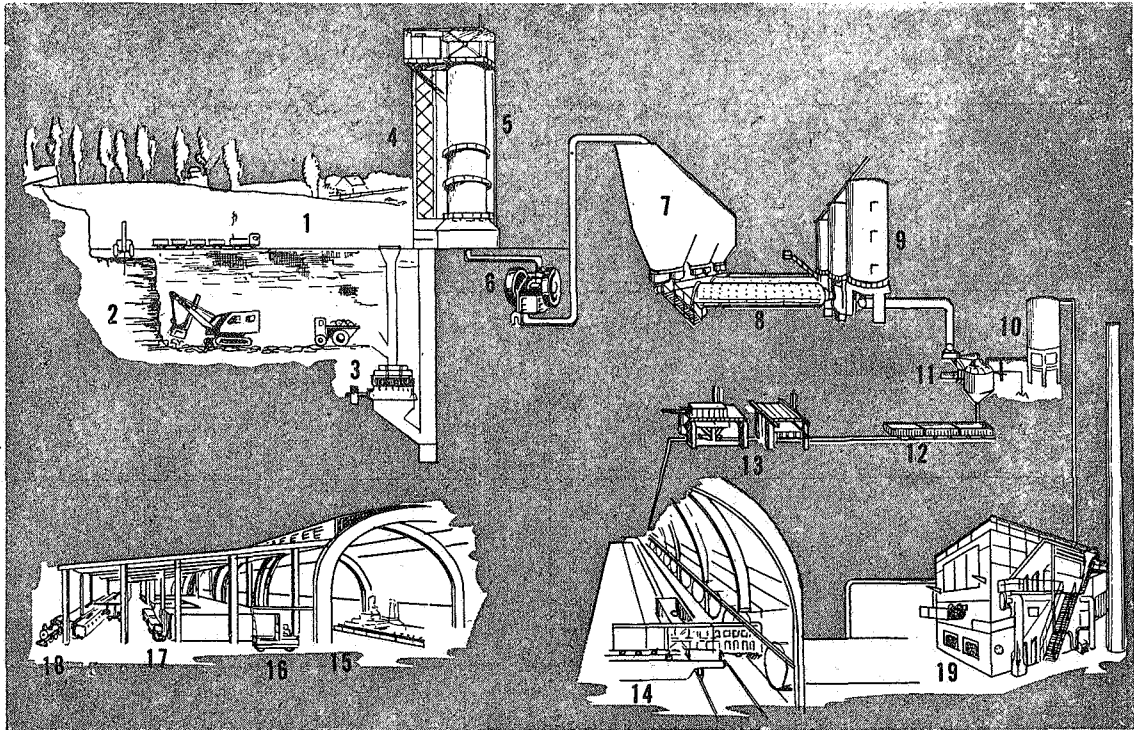


Fig. 7.

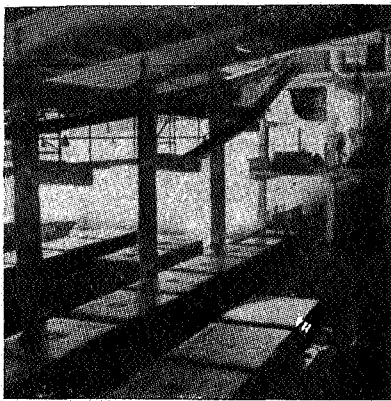


Fig. 8.

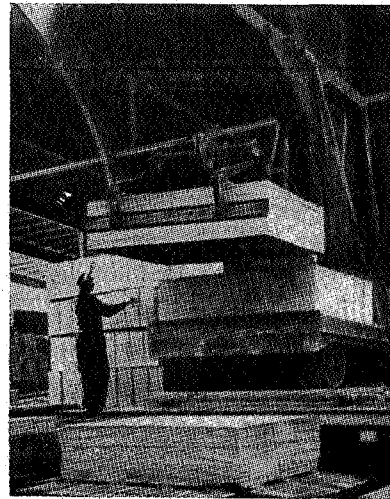


Fig. 9.

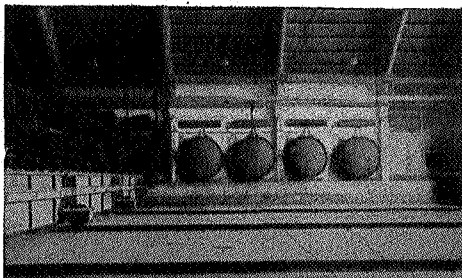


Fig. 10.



Fig. 11.

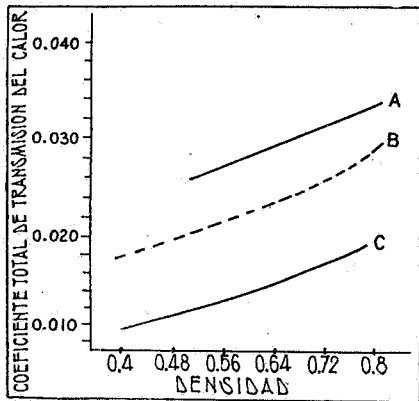


Fig. 12.

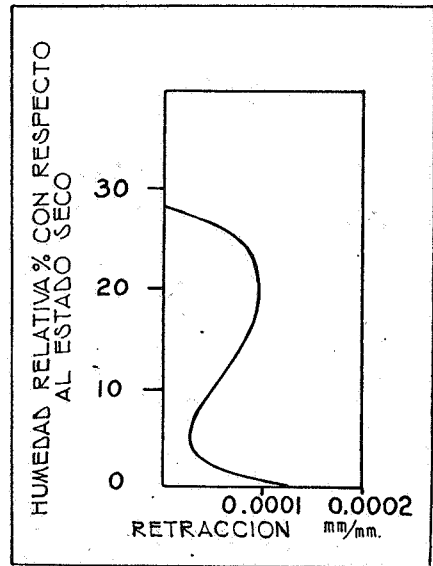


Fig. 13.

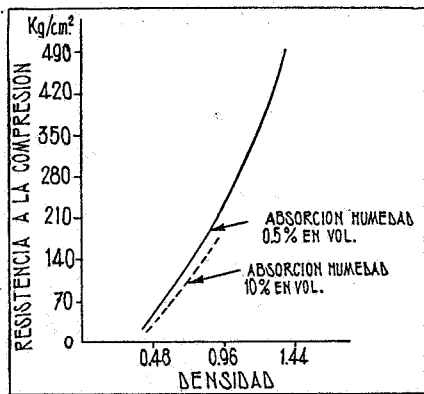


Fig. 14.

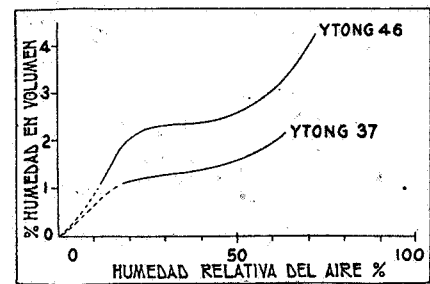


Fig. 15.