

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

611-19. CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DEL CLINKER DE
CEMENTO PORTLAND. I. HETEROGENEIDAD EN LA DISTRIBUCION DE LA CAL
LIBRE

J. Calleja

RESUMEN

Se demuestra que la cal libre en los gránulos de clinker no está homogéneamente distribuída sino que abunda más en las zonas internas de los gránulos que en las exteriores, aumentando de fuera a dentro según una dirección radial, de forma posiblemente continua.

A base de los datos que se exponen se hacen consideraciones acerca de la posible distribución de otros componentes elementales del clinker.

INTRODUCCION

Las reacciones que dan lugar a la formación de las especies químicas que constituyen el clinker del cemento portland se verifican en gran parte en fase sólida, puesto que a lo sumo se alcanza en los hornos cementeros una fusión incipiente.

Por ello, y por el número de componentes que intervienen en el sistema reaccionante, éste es de los más complicados, más aún que los netamente heterogéneos. En sistemas homogéneos, tanto en fase líquida como en fase gaseosa, al ser de la homogeneidad que los define como constituidos por una sola fase, existe la homogeneidad de distribución de cada componente en la fase, por razones de

simetría y equilibrio. En sistemas reaccionantes en fase sólida es muy difícil o tal vez imposible que pueda existir una distribución homogénea de componentes, tanto por lo que respecta a los que reaccionan, como por lo que se refiere a los que resultan de la reacción.

Una homogeneización aceptable, así como un contacto más íntimo entre los componentes del crudo de cemento, necesario para la reacción, se consigue aumentando hasta un valor adecuado la superficie específica de dicho crudo, mediante molturación a un grado elevado de finura. A pesar de lo cual sigue siendo previsible la heterogeneidad en la distribución de las especies químicas constituyentes del clinker ya formado.

Es interesante comprobar si existe esta falta de uniformidad, y al mismo tiempo, ver si se manifiesta con arreglo a una cierta ley o regularidad, de modo que puedan conocerse las causas a que obedece aquella y, en consecuencia, evitarla en lo posible, si así conviene.

De hecho se sabe que en el clinker suele apreciarse sílice libre, no combinada, en el centro del grano, la cual se manifiesta a veces por la presencia de espacios cuyos contornos constituyen una costra de silicato bicálcico (bolita). La capacidad de combinación de la sílice del crudo depende, a igualdad de otras condiciones experimentales, de su grado de finura.

Según Tavasci (1) es frecuente el caso de distribución no uniforme de los silicatos tricálcico (alita) y bicálcico en el

(1) B. Tavasci. Observación microscópica del clinker con luz reflejada. Curso de Especialización en Cemento. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, Octubre 1.950.

clinker, los cuales se manifiestan en agrupaciones o zonas, sucediendo otro tanto con la cal libre. También esto está íntimamente relacionado con el grado de finura del crudo.

De igual modo señala Tavasci que la fase vítrea del clinker, constituida por el aluminato tricálcico (celita oscura) y el ferrito aluminato tetracálcico (celita clara), es distinta en cuanto a distribución de estos componentes, según se trate de vidrio de la periferia o vidrio de las zonas internas del grano.

Por otra parte, una distribución más regular de la alita y la belita va acompañada, en muchos casos, de una desproporción, en cuanto a celita, en las zonas exterior e interior del gránulo del clinker, siendo más abundante en la exterior, la cual resulta por ello más compacta que la interior. Se atribuye a diferencias de temperatura en el último grado de la cocción o en los primeros períodos del enfriamiento.

En lo que sigue se da cuenta de los resultados obtenidos al estudiar la distribución de la cal libre en gránulos de clinker portland de distinta procedencia. Se comienza por considerar la cal libre, ya que no es un constituyente normal del cemento y su presencia es indicio de dosificación u homogeneización deficiente del crudo, de mala cocción o de ambas cosas, acompañadas a veces de insuficiente grado de finura en aquel. Además, la cal libre es nociva por cuanto que puede dar lugar a expansiones indeseables en el empleo técnico del cemento.

Los estudios microscópicos realizados en preparaciones de clinker ponen de manifiesto que la cal libre se presenta raras veces como inclusión en los cristales de silicato tricálcico. Más frecuentemente se da en forma de asociaciones irregulares. Cuando estas asociaciones están bien delimitadas, son prueba de falta de homogeneidad en el crudo.

PARTE EXPERIMENTAL

Técnica Utilizada

El clinker de cemento portland obtenido en hornos rotativos tanto de vía húmeda como de vía seca, y de tipo Lepol, suele presentarse en gránulos de forma aproximadamente esférica y de diámetro variable según los hornos, pero bastante uniforme dentro de cada uno, sobre todo de los Lepol.

Se ha intentado, en primer lugar, poner de manifiesto posibles diferencias en cuanto a la distribución de la cal libre en estos gránulos de clinker, según una dirección radial de dentro a fuera, dada su forma sensiblemente esférica. Para ello se han considerado en cada gránulo tres zonas: cortical, intermedia y nuclear. Puesto que la variación del contenido en cal libre según un radio del gránulo, muy posiblemente es continua, y así se ha supuesto en principio, el espesor de cada una de estas zonas se ha dejado al arbitrio. Las cifras absolutas obtenidas según el espesor que se asigne a cada zona serán distintas, pero las diferencias entre ellas siempre serán del mismo signo.

El clinker de horno vertical no se presenta en gránulos esféricos sino en aglomerados de mayor ó menor tamaño y compactidad. Con objeto de ver si es extensible a este tipo de clinker lo dicho anteriormente, se realizaron con él los mismos ensayos que con el clinker granulado, cuidando de escoger para ello los trozos más redondeados y compactos.

En cuanto a la preparación de las muestras para el análisis en cada una de las tres zonas indicadas, se realizó como se indica a continuación.

La muestra de la zona cortical se preparaba en un principio por frotamiento de un grano contra otro, labor onerosa, pero necesaria para evitar la introducción de impurezas al utilizar otro método cualquiera de desgaste, dada la dureza del clinker. De esta manera, la muestra preparada correspondía a los dos gránulos tratados. Posteriormente se empleó un molino de bolas de laboratorio con una carga de gránulos procedentes de una misma hornada. Esta carga, así como la de bolas, eran tales para el molino en cuestión que, a la velocidad del mismo, no se producía rotura de los gránulos, sino simplemente un desgaste superficial prácticamente uniforme de éstos, como consecuencia del frotamiento con las bolas y entre sí. El polvo resultante constituye la muestra cortical.

Las otras dos muestras se separaban por procedimientos distintos: unas veces cortando el gránulo con una sierra y otras haciendo saltar por percusión los trozos que rodean a la zona considerada como núcleo. Hecha la separación, se procedía a pulverizar y homogeneizar ambas muestras.

Las tres se hacían pasar por un tamiz para cemento, de 10,000 mallas/cm², a fin de facilitar el ataque de la cal libre por el reactivo empleado para tal objeto y de evitar posibles diferencias de ataque debidas a la distinta finura de las muestras, pues como se indicaba, es posible la existencia de cal libre como inclusión en los cristales de silicato tricálcico, la cual no sería determinada de no reducir la muestra a un grado de finura elevado.

Las muestras se desecaban en estufa a 105°C. y de ellas se pesaba un gramo para el ataque y disolución de la cal.

Procedimiento Analítico

Existen varios métodos para la determinación de la cal libre en elinker y cemento, químicos unos, microscópicos otros, de los cuales hay publicado un resumen descriptivo (2).

De entre todos ellos se ha utilizado el de Emley, adoptado por la A.S.T.M. en sus normas (3) y precisamente en su forma original, es decir, sin el empleo de aceleradores tales como el NaCl o el BaCl₂, los cuales, como se sabe, conducen a resultados aproximados por exceso .

El reactivo para el ataque y disolución de la cal libre es una mezcla 1:5 en volumen de glicerina y etanol absoluto, cada 1.000 c.c. de la cual contienen 2 c.c. de indicador consistente en una disolución de 1 gramo de fenolftaleína en 100 c.c. de etanol absoluto.

Cada muestra de aproximadamente 1 gramo se trata con 60 c.c. de este reactivo, previamente adicionado de sosa caústica disuelta en etanol y eliminado el exceso de ésta mediante la disolución standard empleada en la valoración. Consiste aquella en una disolución aproximadamente 0,2 N de acetato amónico en alcohol absoluto, preparada y valorada según se describe en la norma (3).

La muestra con el reactivo se calienta a ebullición con refujo, fuera del contacto de la humedad y el carbónico del aire, y se neutraliza de vez en cuando, al colorarse el indicador, con la disolución de acetato amónico.

-
- (2) J.M. Coronas, Técnicas aplicadas a la Investigación del Cemento. Curso de Especialización en Cementos. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, octubre 1950.
- (3) A.S.T.M. Standards, C. 114-47, 57, (1949)

Se determina por este procedimiento, tanto CaO como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, por lo cual este método químico suele dar a veces cifras más altas que los microscópicos que permiten determinar sólo CaO . La cal libre hallada microscópicamente suele ser también mayor que la que da el cálculo de la composición potencial del clinker.

Resultados

Realizados los ensayos de determinación de cal libre en la forma que queda señalada, con muestras de clinker de tres procedencias distintas, se obtuvieron los resultados que se indican en la tabla adjunta, en la que puede apreciarse que, en general, el contenido en cal libre es mayor a medida que se pasa de la periferia hacia el interior del gránulo.

En los pocos casos en que esto no resulta claro, las explicaciones de ello son sencillas. Por ejemplo, las muestras de clinker utilizadas en las experiencias 2 y 3 fueron trozos grandes, porosos y de forma irregular, no esférica. Las experiencias 6 y 7 fueron llevadas a cabo con muestras de clinker granulado fino, en el que, por el tamaño de los gránulos es muy difícil separar la zona intermedia del núcleo, por lo que sería más real considerar en él sólo dos zonas: corteza y zona intermedia o núcleo, indistintamente.

En otros casos se ha podido observar que la parte de la zona media próxima a la corteza es más pobre en cal libre que la parte de dicha zona próxima al núcleo. Tal muestran, entre otras, las experiencias 16 y 17 correspondientes a un mismo gránulo de clinker, en las que el valor 0,540 de la 16 corresponde a una zona corteza-intermedio y el valor 0,688 de la 17, a una zona intermedio-núcleo. Esto parece probar que la caída de con -

Nº de experiencia	Procedencia del clinker	% CaO			Valores medios			
		Corteza	Zona Media	Núcleo	Corteza	Promedio	Núcleo	
1	I	0,074	0,993	2,833	}	0,140	1,390	1,595
2	"	0,079	0,722	0,666				
3	"	0,176	0,579	0,500				
4	"	---	0,754	0,894				
5	"	---	0,632	1,015				
6	"	0,340	3,070	2,308				
7	"	0,310	2,981	2,952				
8	II	0,000	0,696	0,939				
9	"	0,000	0,791	1,180				
10	"	0,075	0,537	1,077				
11	"	---	0,148	0,335	}	0,128	0,666	1,242
12	"	---	0,162	0,277				
13	"	0,424	1,484	3,129				
14	"	0,000	0,745	0,976				
15	"	0,000	0,429	0,967				
16	"	---	0,540	0,853				
17	"	0,178	0,688	---				
18	"	0,245	1,008	2,372				
19	"	0,486	1,041	1,510				
20	"	0,000	0,895	2,103				
21	"	0,000	0,208	0,431	}	---	0,784	2,375
22	III	---	0,822	1,707				
23	"	---	0,746	3,043				

contracción en cal libre a lo largo de un radio del gránulo, desde el centro hacia el exterior, es continua.

En todo caso, los valores medios de las tres últimas - columnas de la tabla indican el carácter general del hecho que - trata de demostrarse.

Discusión

Si la cal libre, como parece probado, se halla en distinta proporción, en las diferentes zonas concéntricas de los gránulos de clinker, y precisamente es tanto más abundante cuanto - más interna es la capa considerada de dichos gránulos, también -

será distinto en aquellas el contenido, en cal total, determinada en el análisis ordinario del cemento y, por tanto, el contenido en cal combinada. De igual manera variará en las citadas zonas la cantidad de los restantes componentes elementales del clinker, y con ellos la de los componentes mineralógicos.

Estas variaciones serán de un signo para determinadas componentes y de signo contrario para los restantes, es decir, para unos la proporción crecerá según la dirección del radio del gránulo, de fuera a dentro, como en el caso de la cal libre. Para otros, sin embargo, la proporción será creciente de dentro a fuera.

Por razonamientos que parecen lógicos, puede establecerse a priori el sentido de dichas variaciones para la mayoría de los componentes elementales del clinker. Fijándose, por ejemplo, en los llamados fundentes del cemento Al_2O_3 y Fe_2O_3 , las ideas clásicas acerca de la preparación de éste establecen que al módulo férrico o de fundentes, definido por la relación Al_2O_3/Fe_2O_3 , debe ser lo más alto posible. Sin embargo se admite que su valor puede descender hasta 1,5 sin detrimento de la calidad del clinker y con la ventaja en la fabricación de una mayor facilidad de coadura, tal vez debida a la mayor reaccionabilidad de la sílice y la cal en presencia de los fundentes.

De esto se deduciría que en aquellas zonas donde exista cal libre por deficiencias en la cocción, habrá también sílice sin combinar. Estas zonas serán, en cambio, más pobres en fundentes que aquellas otras en las que, por abundar éstos, se combinan más fácilmente la sílice y la cal. Es decir, donde haya un exceso relativo de cal libre y sílice, habrá un defecto, también relativo, de fundentes.

Así pues, según esto, en el núcleo de los gránulos de clinker deberá concentrarse la cal libre y la sílice sin combinar (eventualmente el residuo insoluble del cemento) y, por el contrario, en la zona externa habrá una mayor riqueza en alúmina y óxido férrico.

Desde un punto de vista puramente físico también es razonable que las cosas sucedan así. En efecto, a la temperatura de clinkerización no se alcanza la fusión completa de todos los elementos constituyentes del clinker, sino sólo la de aquellos que son capaces de fundir en tales condiciones. Estos, al estado de fusión, rodearán a las partes menos fusibles que, después, en el enfriamiento, quedarán englobadas en el interior de aquellos. Así podrá suceder en la cocción en hornos rotatorios ordinarios en los que el crudo entra en forma pulverulenta.

En los hornos de tipo Lopol en los que el crudo entra ya granulado y por consiguiente existe preformado el gránulo, habrá siempre un gradiente de temperatura entre la corteza y el interior de aquel, siendo más difíciles o incompletas las reacciones en la zona interna. Es además muy verosímil que en tales condiciones se produzca una especie de segregación hacia la parte externa del gránulo, de aquellos elementos más fácilmente fusibles.

En todo caso, la comprobación experimental de estos hechos se está llevando a cabo en la actualidad y de ella se dará cuenta en otro lugar.

CONCLUSIONES

1.- Las determinaciones de cal libre en distintas zonas (cortical, intermedia y nuclear) de distintos gránulos de clinker de cemento portland ponen de manifiesto el hecho general de una -

distribución heterogénea de aquel componente.

2.- Esta heterogeneidad presenta una cierta regularidad en el sentido de que el contenido en cal libre aumenta de las zonas externas a las interiores del gránulo, a lo largo de una dirección radial, y tal vez de manera continua.

3.- A base de lo anterior se hacen algunas previsiones pendientes aún de comprobación experimental, acerca de la distribución en el gránulo de clinker de otros de los componentes elementales del mismo.

Patronato "Juan de la Cierva"

Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento

SECCION DE FISICOQUIMICA.