

Fi Vfb'AUfei fg'CVUUh

**7 CFF9 @7 é '9BHF9' @G'F9G-GHäB7 →G'5 '7 CADF9GG-é '=@G'J5F-56 @G
89''7CBHFC@89'DFC8I 77-é '5' I B5' -B8i GHF-5 '7 →A9BH9F5'**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit pef'IU GrU. @Ubcg'DJWUnc'GzbW Yn

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2016

Agraïments

En primer lloc voldria donar les gràcies per la seva implicació, paciència, motivació i les explicacions i comentaris de l'enginyera química la Sra. Llanos Picazo Sánchez cap del departament de qualitat de CEMEX España Operaciones, S.L.U. a Alcanar, així com al gerent de qualitat de Catalunya i Aragó de CEMEX España Operaciones, S.L.U. el Sr. José Luís Sáez Hostaled.

Agrair també l'esforç i la dedicació del Dr. Francesc Díaz Gonzalez i la Dra. Magdalena Aguiló en la confecció, comentaris i aportacions amb els seus coneixements i experiència al treball, el qual no seria possible sense la seva ajuda.

Per altra banda, agrair la implicació del Dr. Joan Ferré del departament de química analítica de la facultat Rovira i Virgili, per les seves explicacions, suggeriments i comentaris en el tractament estadístic dels resultats obtinguts.

Finalment, donar les gràcies a una font important de motivació i constància pel seu suport a Vane, a la meva germana Anna i als meus pares, sense els quals tot aquest esforç i dedicació no hauria estat possible.

Abstract

DRX Rietveld methodology had represented a new approach for the quality control of cements in control process cement production. Now, not only classical control techniques, like residue on 32 micron sieve, sulphate content, etc., but new ones Rietveld-determined, like C3S, C2S, etc., can be applied to estimate mechanical strength of cements almost online.

In this paper we will discuss the basic principles procedures that are performed in control process in cement producer Spanish plants but also how these determined parameters are related to final mechanical strengths performance of cements produced.

Our main goal was to be able to predict 2, 7 and 28 days resistance test results without needing to wait this time for the final tests results according to UNE-EN-ISO 196-1. To achieve this goal, all test results available for cements type CEM I 42,5 R and CEM I 52,5 R, more than 150 since 2014 to 2016, were used to perform an statistical analysis to determinate which of them were statistically significant for this purpose.

After further refining of estimators with technical experts from CEMEX, we proposed some equations to predict the 2, 7 and 28 days resistance based only in test results provided by control process plant laboratory.

Índex

1. Objectiu	6
2. Introducció	7
3. Ressenya històrica	8
3.1. Etapes culturals de la calç.....	8
3.1.1. Neolític	8
3.1.2. Morters egipcis i grecs. Índia	8
3.1.3. Els morters romans	9
3.1.4. Període bizantí	9
3.1.5. Morters medievals	9
3.1.6. Art islàmic	10
3.1.7. Renaixement i barroc. Segle XVIII.....	10
3.2. Aglomerants moderns	10
3.2.1. Antecedents clàssics.....	10
3.2.2. Aglomerants hidràulics	11
3.2.3. Els ciments.....	11
4. Definició del ciment	12
4.1. Components del ciment.....	12
4.1.1. Clinker Portland	12
4.1.2. Clinker aluminós	13
4.1.3. Escòries siderúrgiques.....	13
4.1.4. Putzolanes naturals	13
4.1.5. Cendres volants.....	13
4.1.6. Fum de sílice.....	13
4.1.7. Fíl·lers calcaris.....	13
4.1.8. Reguladors de l'enduriment: sulfat de calci	14
4.1.9. Additius dels ciments.....	14
5. Composició del ciment Portland	14
6. Procés de fabricació del Ciment Portland.....	15
6.1. Preparació de les matèries primeres	16
6.2. Preparació, mòlta del cru i homogeneïtzació.....	17
6.3. El clinker	19
6.4. L'intercanviador.....	19
6.5. El forn	20
6.6. Refredament del clinker.....	22
6.7. Elaboració del ciment.....	23
7. Tipus de ciments	23

7.1. Ciment Portland. Tipus I	24
7.2. Ciment Portland. Tipus II	24
7.3. Ciments Portland. Tipus III	24
7.4. Ciments Portland amb putzolanes. Tipus IV	24
7.5. Ciments Portland compostos. Tipus II-S/Z	24
8. Control de qualitat del ciment	25
8.1 Assajos físics	25
8.1.1. Determinació de resistències mecàniques	25
8.1.2. Procediment d'assaig per a la determinació de la resistència a la compressió	26
8.1.3. Preparació del morter	27
8.1.4. Determinació del temps d'enduriment i de l'estabilitat de volum	27
8.1.5. Determinació de la consistència normal.	28
8.1.6. Assaig del temps de forjat o enduriment	28
8.1.6.1. Determinació del temps d'inici del forjat o enduriment	28
8.1.6.2. Determinació del temps final del forjat o enduriment	29
8.1.7. Residu a 32 micres	29
8.2 Anàlisis per via química	30
8.2.1. Pèrdua per calcinació	30
8.2.2 Control de l'absència d'ions clorur (assaig amb nitrat de plata).....	30
8.2.3 Determinació dels sulfats (SO ₃).....	31
8.2.4 Determinació del residu insoluble amb àcid clorhídric i en carbonat de sodi (R.I.).....	31
8.2.5 Determinació d'àlcals (K ₂ O i Na ₂ O).....	31
8.2.6 Òxid de sodi equivalent (Na eq).....	31
8.2.7 Determinació del òxid de calci amb EGTA (CaO).....	31
9. Fases del ciment	32
9.1. Mòduls del ciment.....	32
9.1.1. Estandard de calç CS	32
9.1.2. Mòdul de silicats	33
9.1.3. Mòdul de fundents, d'alúmina o alumínic	33
10. La matèria cristal·lina.....	34
10.1 Difracció de pols cristal·lí	35
10.2. Fonaments de la difracció de raigs-X	35
11. Metodologia i pla de treball. Mètode Rietveld	36
12. Part experimental i instrumentació	37
13. Resultats i discussió	40
13.1. Habilitat de predicció del model.....	49
14. Conclusions	50
15. Bibliografia.....	51
16. Annexos	52

1. Objectiu

L'objectiu d'aquest treball de fi de grau és realitzar un estudi estadístic per la predicció de resistències a compressió amb la composició de la fases minerals del ciment mitjançant la tècnica de Difracció de Raigs-X en pols (DRXP) amb el mètode Rietveld.

El mètode Rietveld és una eina d'ajust per mínims quadrats a partir de funcions de Lorentz que permet dur a terme l'anàlisi de materials a partir de l'anàlisi quantitatiu de fases a partir de difractograms de pols. Per fer-ho es realitzen anàlisis de pastilles de mostres de ciment mitjançant el difractor de Raigs-X.^[1]

Fixat un perfil de producte i una vegada posicionat en el mercat es desenvolupen els processos industrials que el fan possible, mitjançant actuacions compatibles en el marc de la sostenibilitat, és necessari desenvolupar controls continus que detectin oscil·lacions en els paràmetres principals del procés. Aquests controls són complementats amb estudis estadístics que l'avaluen de forma complementària i el reproduïen en el seu context.

Per predir les prestacions del ciment és necessari realitzar anàlisis mineralògics de les seves fases. En la indústria cimentera s'utilitzen els càlculs de Bogue per estimar la composició mineralògica a partir dels anàlisis elementals obtinguts per fluorescència de Raigs-X (FRX).^[2, 3]

En el present estudi s'utilitzaran els resultats obtinguts pels mètodes clàssics que són bàsics en la predicció que es durà a terme. Entre els mètodes clàssics destacar les determinacions per via química (determinació dels òxids de Ca, Al, Fe, Si, Na, K, els clorurs, etc.) i per via física dels paràmetres de qualitat (resistència a compressió, temps de forjat, etc.).

L'anàlisi de fases cristal·logràfiques que componen els ciments produïts en CEMEX España Operaciones, S.L.U. (a partir d'ara Cemex) es realitza mitjançant la tècnica de DRXP i l'extracció d'informació quantitativa del percentatge de fases detectades es realitza mitjançant un mètode d'ajust per mínims quadrats d'un conjunt de funcions Lorentzianes que pugui reproduir de manera òptima la gràfica del difractograma experimental obtingut.

D'entre els mètodes d'ajust de gràfiques de DRXP el mètode Rietveld és el més utilitzat actualment i el millor valorat per la bibliografia en els últims anys.

Mitjançant el tractament de les dades obtingudes amb el software estadístic d'anàlisi multivariant s'intentaran buscar correlacions entre els diferents paràmetres estudiats i

determinar-ne les variables que tenen més pes, per tal, de poder modificar-les *in situ* i obtenir uns resultats òptims desitjats. ^[4]

En el present treball de fi de grau s'han agafat un conjunt de 150 mostres aproximadament i les dades obtingudes s'han ajustat amb mètode de mínims quadrats per tal d'avaluar el percentatge de composició de les fases del ciment obtingut i amb la finalitat d'obtenir tres equacions per predir *in situ* els valors de la resistència a 2, 7 i 28 dies durant el procés de control de la producció de la planta de producció de ciment d'Alcanar.

2. Introducció

L'enorme importància del ciment en els nostres dies queda constatada pel fet que és el material que més es produeix en el món, amb prop de 1800 milions de tones a l'any.

El creixement del consum de ciment, com es mostra en la figura del **Annex 1**, està directament relacionat amb l'augment de la població mundial i amb el desenvolupament dels països (obres d'enginyeria civil, infraestructures, etc.).

Es pot pensar que, al menys a curt termini, el formigó i el morter seguiran essent els mitjans més barats per a la construcció, i el seu consum no deixarà d'augmentar de manera proporcional al creixement de la població i al desenvolupament, per tant, el ciment, que n'és el component actiu, també ho farà.

En aquest treball s'ha determinat la composició de les fases del ciment amb el mètode Rietveld, que permet caracteritzar quantitativament el percentatge de cada fase. A més, s'ha fet una descripció dels fonaments i la metodologia emprada durant el procés de control de qualitat a la fàbrica de ciment de l'empresa mexicana CEMEX España Operaciones, S.L.U., que es troba situada en el terme municipal d'Alcanar, Tarragona.

S'estudien els principis bàsics i els procediments que es duen a terme durant el procés de control de qualitat en la producció de ciment. No només les tècniques clàssiques, com el residu a 32 micres, el contingut de sulfats, etc., sinó també s'ha fet ús de les innovadores tècniques fonamentades amb el mètode Rietveld, com són la determinació del percentatge de fase C3S, C2S, C4AF, etc., el quals és de gran interès per induir les propietats mecàniques tals com la resistència a la compressió.

La finalitat d'aquest estudi consisteix en predir els valors de resistència a compressió a 2, 7 i 28 dies estandarditzats en la Norma UNE-EN 196-1, sense esperar aquest temps.

Per assolir aquest repte, s'adjuntaran tots els resultats disponibles del ciment tipus CEM II/BLL 32,5 N, CEM I 42,5 R i CEM I 52,5 R.

Més de 150 mostres, des de l'any 2014 fins al 2016, han estat seleccionades per dissenyar un anàlisi estadístic per determinar quina equació matemàtica i quines variables són significativament importants per aquest propòsit.

Després de completar el refinament amb els estimadors estadístics i amb l'ajuda dels coneixement dels experts del departament de qualitat de CEMEX, s'han proposat algunes equacions per predir els valors a 2, 7 i 28 dies de la resistència utilitzant els resultats dels assajos realitzats en el laboratori de control de qualitat de la planta.

3. Ressenya històrica

La calç grassa apagada, l'origen de la qual es remunta a la nit del temps, és per la seva naturalesa i versatilitat un dels materials més nobles que ha emprat l'arquitectura històrica.

L'amplíssim ventall de la seva aplicació inclou tota la història de la gran pintura al fresc, oriental, grega, romana, medieval, renaixentista i barroca, passant per la seva intervenció gairebé única com a aglomerant de fabricues, amb els seus màxims exemples en l'arquitectura de volta de paredat romana. Pel que fa al revestiment, sempre es va emprar en estucats en fred, esgrafiats, i en aquest art subtil dels estucs a foc imitant marbres i decoracions que cobreixen l'interior de l'arquitectura històrica santuària.

El cicle de la calç comença amb l'olla d'una calcària per obtenir calç viva, després de seu apagat, s'arriba a la calç grassa, a la qual s'afegiran els àrids elegits que la dotin del color i textura elegits. Després del seu lent enduriment retornarà al seu estat original de carbonat càlcic, però ja amb una manipulació empra per la tècnica de l'home.

La seva desaparició és recent, substituïda pel ciment Portland. Va ser oblidada en la docència de les generacions posteriors a la guerra civil i gairebé als plecs de condicions tècniques que s'han succeït últimament; això, unit a la substitució i desaparició del vell mestre d'obres pel tècnic i les seves normatives i la productivitat pel bon funcionament, etc.

La bondat de la calç grassa apagada, els seus resultats, l'experiència mil·lenària, la seva versatilitat, la seva elasticitat, que evita reaccions i que faran innecessari l'ús de pintures d'acabat; i sobre totes les seves propietats, està el fet d'haver estat l'únic cimentant emprat per l'home en aquesta expressió de la cultura que és l'art de construir.

3.1. Etapes culturals de la calç

3.1.1. Neolític

Poques dades i confuses es tenen de la utilització de la calç grassa i els seus derivats en l'època neolítica. Les més antigues i conegudes són les de Catal Hüyük (6000 aC.).

3.1.2. Morters egipcis i grecs. Índia

Els Egipcis van ser els primers a utilitzar l'escaiola (sulfat de calci semi hidratat obtingut per cocció del guix a 120 °C) per unir blocs de la piràmide de Keops (2600 aC.)

Les tombes pintades al fresc a Tebas del segle XV aC, també formen part dels morters egipcis.

Els frescs grecs més antics, segons l'arqueologia clàssica, són els de la casa Cadmos a Tebas i alguns fragments del palau de Tirinto, del 1400 aC. Cal remarcar també l'ús d'additius ja utilitzats pels grecs, tals com les cendres volcàniques o la teula picada.

La forma bàsica de les pintures murals índies es caracteritza per diverses capes. El remolinat (la capa més gruixuda) estava normalment barrejat amb base d'argila amb palla o altres fibres vegetals o pèl animal. Encara que la calç es descriu ocasionalment, els texts mai no esmenten la tècnica al fresc, sinó sempre pintura a la tempera amb una preparació asseca.

3.1.3. Els morters romans

La Civilització Romana va millorar els processos de fabricació de la calç i les tècniques de la posada en pràctica del morters i va saber explotar totes les possibilitats d'aquest material i a més, van popularitzar i van expandir aquesta tècnica per tot l'imperi.

Els romans han practicat a gran escala l'addició a la calç argila cuita i sobretot putzolana (roca volcànica que procedeix dels jaciments descoberts a Puzzoli, a prop de Nàpols), que confereix al morter propietats hidràuliques.

L'excepcional qualitat del morters romans ha passat a la llegenda. Es suposava que era a causa de secrets de fabricació i a l'ús d'additius. La utilització d'additius especials, com ara l'alúmina, caseïnes i olis en altres casos han estat comentats sempre en les llegendes esotèriques de les calçs romanes.

En cases de l'antiguitat, construïdes generalment per murs febles, els seus acabaments eren generalment revestiments de calç tant l'exterior com d'interior.

En l'antic món pompejà es van anar introduint els figurats en les parets, els ornaments, petites espirals, garlandes continuades, tot això completat amb arquitectures perspectives profundes.

3.1.4. Període bizantí

Els constructors bizantins del segle III al XIII creaven gruixudes nafres de morter de calç en la construcció de fàbriques. Aquest morter tenia un aspecte rugós i poc travat, però les filades estaven perfectament ordenades i horitzontals.

3.1.5. Morters medievals

Malgrat que dels morters medievals no en tenim moltes dades, sembla que no hi ha cap progrés tècnic destacable en aquest període.

Durant els segles IX, X i XI, els morters són de qualitat molt mediocre, malgrat la presència de les argamasses; però a partir del segle XII les mescles són més homogènies i la qualitat dels aglomerants millora de nou.

És a final de l'Edat Mitjana quan comença a generalitzar-se la construcció amb pedra a França. Per raons econòmiques, així com per tradició, aquesta manera de construir va ser reservada durant segles als edificis religiosos i militars.

3.1.6. Art islàmic

L'Espanya musulmana va destacar per la utilització de la decoració parietal. L'Alhambra i altres monuments andalusos són mostra d'aquestes meravelloses decoracions, que deriven dels estucs almoràvits.

Els esgrafiats catalans arriben més aviat per via italiana, ja en època barroca, amb el seu gran apogeu en el XVII i XVIII i el gran enlairament en l'arquitectura modernista.

3.1.7. Renaixement i barroc. Segle XVIII

En el Renaixement i Barroc italians s'observen estucs i estucats en fred en nombroses obres. Un clar cas d'identificació amb aquestes obres és Borromini, ell mai no va emprar el color, només en retaules pintats amb els seus marcs daurats i els draps d'estuc a sobre i a sota dels grans nínxols.

Les vil·les de Palladi es van construir amb obra de maó revestida d'estuc.

Les superfícies estucades van agradar a aquells venecians tan amants del color, que el canviaven a voluntat.

En el Barroc europeu del segle XVIII pren importància el tractament de murs interiors.

Durant el segle XVII, els italians proveïen total Europa de les plaques de rics marbres que servien de plaques de coccio de consoles, aparadors o còmodes, generalment d'estil rococó. Però produïen també per al mateix ús imitacions de marbre en estuc acolorit, que eren mol sol·licitades, sobretot per rics clients anglesos.

Els àmbits barroc-lents van destacar per una total interpretació d'arquitectura, pintura, escultura, decoració i mobiliari. L'estuc, altament desenvolupat, té un important paper; i arriba a construir un art de la mateixa categoria que la pintura o l'escultura.

Un fabulós exemple barroc-lents el trobem a la sagristia de la Cartoixa granadina, obra de picapedrer Lluís d'Aréval i el tallista Lluís Cabello, realitzada entre 1727-1764.

3.2. Aglomerants moderns

3.2.1. Antecedents clàssics

És a partir del segle XVIII quan es produeixen aglomerats hidràulics, és a dir, susceptibles d'endurir amb l'aigua. Els grecs, com hem vist, han sabut crear morters resistents a l'aigua afegint-los terra de Santorini.

Els romans han generalitzat l'ús de morters de calç i putzolana. Així, s'obté una major estabilitat deguda a una reacció més o menys lenta entre la calç i la sílice col·loïdal i l'alúmina contingudes en els productes esmentats, amb formació de hidrosilicats, la naturalesa dels quals és comparable a la que s'obté amb la hidratació dels aglomerats hidràulics moderns.

3.2.2. Aglomerants hidràulics

El descobriment dels aglomerats hidràulics es remunta a 1756, quan es va demostrar que la presència d'argila i es va concloure que la presència d'argila a la calcària ha de ser un dels factors principals, sinó l'únic que determina la hidraulicitat.

Cap a 1812, es van estudiar les mescles de calcàries pures i argilenques i es va demostrar definitivament que les propietats hidràuliques depenen dels components que es formen durant la cocció entre la calç i els constituents de l'argila. En efecte, sota l'acció de la calor, primer es produeix una deshidratació de l'argila, després una descomposició de la calcària i per fi una combinació entre la calç, la sílice i els òxids d'alumini. Depenent de la temperatura i la durada de la cocció, la reacció és més o menys completa i els productes obtinguts més o menys hidràulics.

Els primers aglomerats fabricats així tenien les característiques dels ciments ràpids actuals. Generalment eren rics en aglutinats i això els caracteritzava per una compactació ràpida. Aquest fet no es deu a la dessecació del morter i a la carbonatació de la calç, sinó a la reacció dels aglutinats i els silicats amb l'aigua.

Aquesta operació, que consisteix a hidratar l'òxid de calç lliure, s'ha d'efectuar amb una quantitat moderada d'aigua, per evitar la hidratació de constituents hidràulics.

3.2.3. Els ciments

Joseph Aspdin, va realitzar el 1824 una patent per al ciment que produïa, ciment que afirmava ser tan dur com la pedra de Pòrtland (aquest és l'origen de l'anomenat "ciment Pòrtland", actualment donat al ciment corrent, ja que la naturalesa i característiques d'aquest últim són molt diferents).

L'exposició universal de 1891 va permetre una demostració del nou producte i li va donar una gran publicitat. A partir d'aquell moment, la major part dels fabricants d'aglomerats practicaven la calcinació a alta temperatura, i la calç cada vegada va ser més reemplaçada pel ciment.

4. Definició del ciment

Químicament el ciment és una substància que es fixa i endureix degut a reaccions químiques que tenen lloc quan es barreja amb aigua.

Els ciments són conglomerants hidràulics, és a dir, materials artificials de naturalesa inorgànica mineral, que finament triturats i pastats convenientment amb aigua formen pastes que endureixen degut a les reaccions d'hidròlisis i hidratació dels seus components, donant lloc a productes hidratats, mecànicament resistents i estables, tant a l'aire com a l'aigua.

4.1. Components del ciment

El component majoritari del ciment és el clinker: producte resultant de la sinterització de les matèries primeres un cop refredades i finament mòltes.

Figura 1. Roques de clinker de ciment.



A continuació s'indiquen els components majoritaris del ciment, que dosificats en diferents proporcions i molturats conjuntament, donen lloc als diferents tipus de ciment:

4.1.1. Clinker Portland

És el producte que s'obté per sinterització d'una mescla especificada amb precisió de matèries primeres (cru, farina o pasta) amb el contingut d'elements, normalment expressats en forma d'òxids, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i petites quantitats d'altres

materials. El cru, farina o pasta, es divideix finament i es mescla íntimament per obtenir un producte homogeni.

El clinker del ciment Portland és un material hidràulic que ha d'estar constituït, al menys en dos terços de la seva massa, per silicats de calci ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ i $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), estant constituïda la resta per fases del clinker amb contingut d'alumini i ferro i per altres components en quantitats molt petites. La relació en massa CaO/SiO_2 no ha de ser menor de 2,0. El contingut en òxid de magnesi MgO no ha d'excedir el 5,0% en massa.

4.1.2. Clinker aluminós

És l'aluminat monocàlcic ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) que compon el ciment aluminós. Altres components mineralògics inclouen els aluminoferritos de calci, el silicat bicàlcic i el silicoaluminat de calci o gehlenita.

El ciment aluminós consisteix en petits grànuls individuals de clinker d'aluminat de calci estadísticament homogenis en composició, com a resultat de l'assegurament de la qualitat que cobreix els processos de producció i de manipulació dels materials.

4.1.3. Escòria siderúrgica

L'escòria granulada d'alts forns s'obté per refredament ràpid d'una escòria fosa de composició adient, obtinguda per fusió del mineral de ferro en un alt forn i constituïda, al menys en dos terços de la seva massa, per escòria vítria i posseeix propietats hidràuliques quan s'activa de forma adient.

L'escòria granulada d'alts forns ha d'estar constituïda, al menys en dos terços de la seva massa, per la suma d'òxid de calci (CaO), òxid de magnesi (MgO) i diòxid de silici (SiO_2). La resta conté òxid d'alumini (Al_2O_3) junt amb petites quantitats d'altres components. La relació en massa $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2)$ ha de ser superior a un 1,0.

4.1.4. Putzolana natural

Els materials putzolànics són substàncies naturals de composició silícica o silícica-aluminosa o una combinació d'ambdues. Encara que les cendres volants i el fum de sílice tenen propietats putzolàniques.

Les putzolanes naturals són normalment materials d'origen volcànic o roques sedimentàries amb composició química i mineralògica adient.

Les putzolanes naturals calcinades són materials d'origen volcànic, argiles, pissarres o roques sedimentàries activades per tractament tèrmic.

4.1.5. Cendra volant

La cendra volants s'obté per precipitació electrostàtica o mecànica de partícules en forma de pols arrastrades pels fluxos gasosos dels forns alimentats amb carbó polvoritzat.

Són els residus sòlids que es recullen per precipitació electrostàtica o per captació mecànica, de la pols que acompanya als gasos de la combustió dels cremadors de centrals termoelèctriques alimentades per carbons polvoritzats.

4.1.6. Fum de sílice

El fum de sílice s'origina amb la reducció de quars d'elevada puresa amb carbó en forns d'arc elèctric, durant la producció de silici i aliatges de ferrosilici i consisteix en partícules esfèriques molt fines que contenen al menys un 85 % en massa de diòxid de silici amorf. El contingut de silici elemental (Si), determinat d'acord amb la Norma ISO 9286, no ha de ser superior al 0,4% en massa.

4.1.7. Calcària

La calcària ha de complir els següents requisits:

- El contingut de carbonat càlcic CaCO_3 , calculat a partir del contingut d'òxid de calci, no ha de ser inferior al 75% en massa.
- El contingut d'argila, no ha d'excedir l'1,20 g/100g.
- El contingut de carbó orgànic total (TOC), ha de complir els següents criteris:
LL: no ha d'excedir el 0,20% en massa i L: no ha d'excedir el 0,50% en massa.

4.1.8. Reguladors de l'enduriment: Sulfat de calci

El sulfat de calci s'afegeix als altres components del ciment durant la seva fabricació per controlar el temps de forjat.

El sulfat de calci pot ser guix (sulfat de calci dihidratat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) o anhidrita (sulfat de calci anhidre, CaSO_4) o qualsevol mescla d'ells. El guix i l'anhidrita es troben en la naturalesa. El sulfat de calci també pot obtindre's com a subproducte en certs processos industrials.

4.1.9. Additius del ciment

Els additius són components no contemplats anteriorment i que s'afegeixen per millorar la fabricació (procés de mòlta) o les propietats del ciment.

La quantitat total d'additius no ha de superar l'1,0% en massa (a excepció dels pigments). La quantitat d'additius orgànics, mesurada amb el residu sec, no ha d'excedir el 0,2 % en massa del ciment.

Aquests additius no poden causar la corrosió de les armadures ni perjudicar les propietats del ciment ni dels morters i formigons.

La dosificació dels additius deu ser inferior al 1% en massa. No s'han de confondre amb els additius del formigó.

5. Composició del ciment Portland

El ciment Portland, com ja ha estat mencionat anteriorment en l'apartat anterior és un material ceràmic constituït per 4 fases majoritàries de naturalesa inorgànica.

Les fases majoritàries i de gran valor per al procés de control són C_2S , C_3S , C_3A i la C_4AF que es troben presents en el ciment amb els percentatges següents:

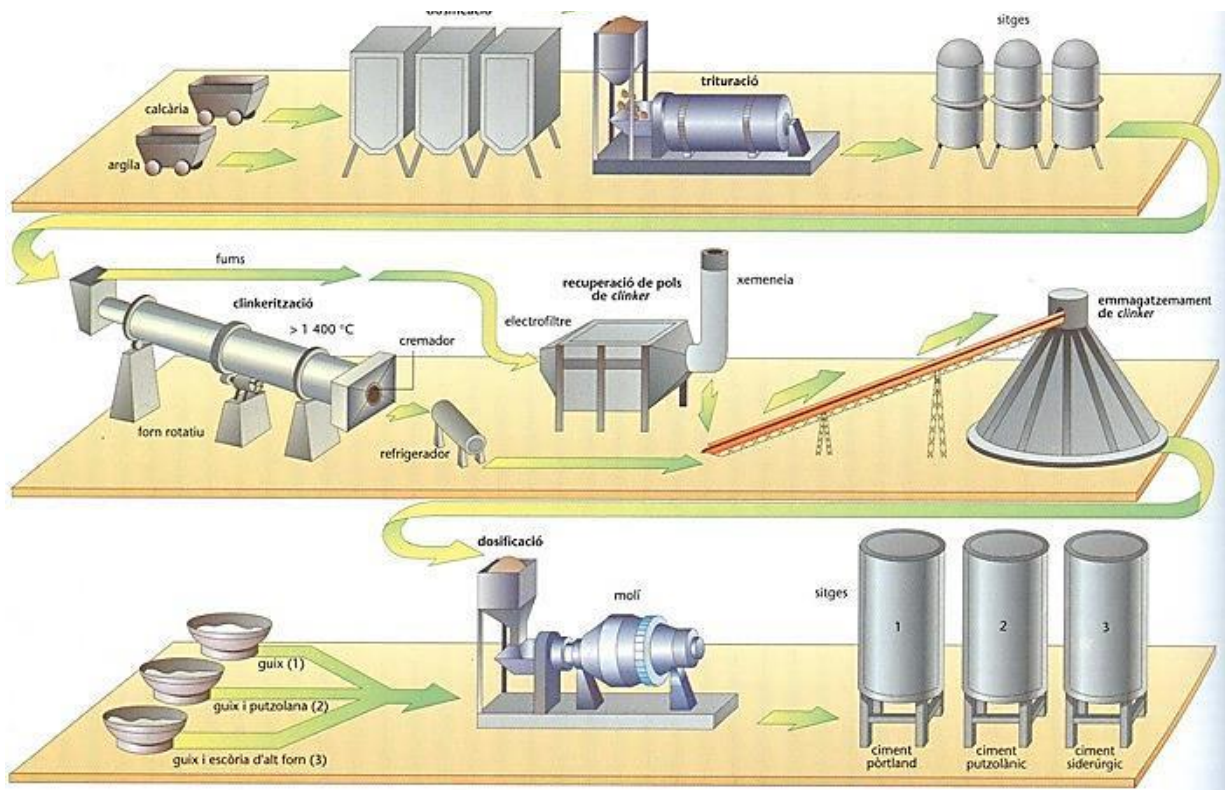
Taula 1. Nomenclatura cimentera de les fases del Ciment Portland.

Compost	Fórmula	Nomenclatura	Nom tradicional
Ca_2SiO_4	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	Belita
Ca_3SiO_5	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	Al·lita
$Ca_3Al_2O_6$	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	Aluminat tricàlcic cúbic
$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	Brownmillerita

6. Procés de fabricació del Ciment Portland

En la **Figura 2** es mostra l'esquema del procés de fabricació del ciment Portland.

Figura 2. Esquema del procés de fabricació del ciment Portland.



El procés de fabricació del ciment té lloc amb les següents etapes:

1. Extracció, homogeneïtzació i trituració de les matèries primeres
2. Retrituració i mòlt de la mescla de matèries primeres
3. Clinkerització
4. Refredament del clinker
5. Emmagatzematge del clinker
6. Dosificació de guix i addicions
7. Trituració del ciment en molins

L'etapa d'homogeneïtzació pot ser per via humida o per via seca, depenent si s'utilitzen corrents d'aire o d'aigua per mesclar els materials.

En el procés humit la mescla de les matèries primeres és bombejada a tancs d'homogeneïtzació i d'allí fins als forns on es produeix el clinker.

En el procés sec, les matèries primeres moltes són homogeneïtzades en sitges i per tant, el procés de control químic és més eficient i el consum d'energia és menor, ja que no s'ha d'eliminar l'aigua per mesclar els materials, els forns són més curts i el clinker requereix menys temps sotmès a altes temperatures.

Si el grau de combinació és insuficient, la proporció del silicat tricalcic disminueix en benefici del dicalcic i, sobretot, augmenta la proporció d'un component, que sempre està present en el clinker, i que és la calç lliure. La calç lliure també pot ser conseqüència d'insuficient temperatura de clinkerització.

El paper de la granulometria és un factor important en el grau de combinació i el grau a assolir varia d'unes matèries primeres a unes altres. La finor es caracteritza, en general, de manera suficient determinant el residu sobre el tamís de 32 micres. No obstant això, la croba granulomètrica proporciona més informació de totes les grandàries de partícules. Aquesta corba pot construir-se amb tamisos de diferents grandàries o utilitzant un granulòmetre làser.

6.1. Preparació de les matèries primeres

La mescla de matèries primeres (cru o farina de cru) per a la fabricació del clinker conté, en general, quatre tipus de components: carbonat càlcic, aluminosilcats, compostos d'alumini i ferro (òxids) i constituents minoritaris. Els tres primers són importants en la formació del clinker, mentre que els minoritaris, depenent del tipus i quantitat, influeixen o poden influir de manera decisiva sobre el procés de fabricació (marxa del preescalfador, estabilitat del forn, procés de cocció, etc.)

Per altra banda, els tres components principals han de complir entre ells les següents condicions:

- Compatibilitat composicional (química mineralògica).
- Capacitat de combinació tèrmica i reactivitat (aptitud per a la cocció).
- Similar aptitud a la reducció de mida i a l'homogeneïtzació.
- Composició calcària.

En el cru per fabricar clinker la composició calcària representa entre un 70 i un 90% depenent de la seva qualitat (més habitualment entre un 75 i un 80%). En conseqüència, les propietats físiques, químiques i mineralògiques d'aquest component tenen una influència decisiva en l'elecció i posta a punt del procés de fabricació del clinker i els equips i la maquinària necessària.

El component calcari del cru és, habitualment, qualsevol roca o producte que contingui CaCO_3 . Les roques utilitzades com a matèria primera per a la fabricació de clinker, que ens aporten el carbonat càlcic, són molt abundants en la naturalesa i inclouen tot tipus

de calcària procedent de totes les formacions geològiques (calcàries devonianes d'Europa, triàsiques i juràsiques de la zona dels Alps, cretàcies etc.).

A la fàbrica d'Alcanar s'utilitzen calcàries, argiles, sorres i silicat de Fe (escòria subproducte de la fabricació del coure com aportador de ferro.) La localització de les fàbriques de ciment, usualment es determina per la disponibilitat d'un subministrament adequat de matèries primeres.

La qualitat, uniformitat, quantitat i els possibles problemes d'extracció, entre els quals hi ha la quantitat de recobriment (estèril), que cal desmuntar, i la forma del dipòsit, han de ser establerts mitjançant els estudis oportuns. Aquests estudis inclouen sondejos i anàlisis de les mostres obtingudes que també són realitzades al departament de qualitat. Tanmateix, i donat el gran volum de material que processa una fàbrica de ciments, aquestes han d'estar situades el més a prop possible de les explotacions, a fi de minimitzar les despeses de transport.

L'ideal seria que a la mateixa formació de calcària o als voltants existissin les argiles o el component argilós necessari. Al costat de la fàbrica d'Alcanar es troba la pedrera de calcària la Martinenca de la qual s'extreu entre el 75 i el 80 % de les matèries primeres utilitzades per fabricar el ciment.

Les pedreres d'argila es troben en un radi de 50 km de la fàbrica (Ulldecona i Campredó), des de les quals són transportades les matèries primeres a la fàbrica en camions; mentre que el silicat de ferro es descarrega al moll de la fàbrica en vaixells de càrrega a granel.

Aquestes matèries primeres són triturades i barrejades en les proporcions determinades per aconseguir la barreja consigna.

6.2. Preparació, mòlta del cru i homogeneïtzació

L'objectiu de la instal·lació de cru és obtenir a partir de la barreja de matèries primeres, una farina amb una finor, composició i humitat determinades. Per això, es disposa de molins de boles i trituradors de martells encarregats de realitzar la mòlta. S'utilitzen els gasos del forn per fer l'assecat del material.

Aconseguir un cru o farina d'adequada composició i amb unes propietats físiques constants és fonamental per aconseguir l'estabilitat en la marxa del forn i una bona qualitat de clínquer.

A Alcanar s'utilitzen molins de boles horitzontals per dur a terme la mòlta o procés de trituració. Aquests molins es constitueixen d'una instal·lació de mòlta i assecat amb triturador en tàndem, que utilitza els gasos residuals del forn per a l'assecatge. Es tracta d'un circuit tancat, és a dir, el material gruixut passa pel molí diverses vegades. Els fins

es retiren com a producte final al separador per aire i no retornen al molí. Com a conseqüència de la retirada ràpida dels fins del molí, el producte té una composició granulomètrica regularitzada, al contrari del que passa en molins de circuit obert.

El material s'introdueix al triturador, on es posa en contacte amb els gasos procedents del forn iniciant-se una trituració prèvia. El material abandona el triturador i passa al separador on el material rebutjat es descarrega a la cinta del reciclatge. Allà es mesura el material reciclat, que al seu torn descàrrega a l'entrada del molí.

Els gasos, un cop han passat el ventilador del molí, passen directament a l'electrofiltre o filtre de mànegues, per reduir les emissions a l'atmosfera, encara que també poden ser desviats en la seva totalitat o parcialment a la instal·lació de mòlta, a través del que es diu reciclo de gasos al molí.

En la **Taula 2** es pot apreciar la composició típica d'un cru i del clinker obtingut amb aquest cru per fabricar ciment Portland.

Taula 2. Composició del cru i del clinker (en % en massa).

Òxid	Cru	Clinker
CaO	41.67	65.00
SiO ₂	12.85	20.75
Al ₂ O ₃	3.12	4.71
Fe ₂ O ₃	2.49	3.78
MgO	1.97	3.31
SO ₃	0.15	1.75
K ₂ O	0.55	0.65
Na ₂ O	0.12	0.24
Na eq	0.48	0.67
CS	100.95	98.32
MS	2.29	2.44

MF	1.25	1.25
----	------	------

6.3. El clinker

L'únic producte obtingut, de manera immediata, a partir de les matèries primeres de la fàbrica de ciment és el clinker. Quan parlem de clinker de ciment Portland, volem expressar que aquest s'ha obtingut per tractament tèrmic de les farines, finament mòltes, obtingudes de matèries primeres naturals.

En aquesta etapa del procés, la matèria prima és sotmesa a un tractament tèrmic, per tal d'obtenir un clínquer amb unes característiques determinades. Aquesta etapa constitueix la base del procés productiu de la instal·lació, ja que condiciona totes les altres etapes.

D'aquí la gran importància que posseeix, en condicionar els conceptes a optimitzar primordials de la cadena productiva, el procés i el producte.

Els tres sistemes (intercanviador - forn - refredador) tenen com a objectiu realitzar una transformació tèrmica del cru a processar. La seva eficàcia, dimensió i característiques tècniques estan íntimament relacionades.

6.4. L'intercanviador

L'intercanviador de calor és un dispositiu que té com a objectiu fer possible un estalvi d'energia en la instal·lació. En essència el que es pretén és rebaixar la temperatura dels gasos de sortida del sistema (etapa de tractament tèrmic del cru), transferint la calor al material processat. Per aconseguir això, cal crear dos fluxos en la mateixa direcció i en sentit general de circulació oposat (gasos i material), que interaccionen en part del circuit intercanviant energia.

L'intercanvi energètic de calor assolit, serà en funció del temps que duri aquest intercanvi, de la mida de les partícules del cru i d'altres característiques físiques, de les velocitats relatives dels fluxos etc.

L'intercanviador de calor consta essencialment de: ciclons, conductes de gasos i conductes de cru.

Els ciclons són construccions metàl·liques de xapa d'acer, amb forma cilíndrica a la part superior i cònica a la part inferior. La part cilíndrica és per la que entra el flux de gas - material. A la part superior interior es troba el tub d'immersió, la seva missió és afavorir

l'intercanvi calorífic al cicló. Al final de la part cònica del cicló es troba l'inici del conducte del cru.

Els conductes de gasos parteixen del tub d'immersió d'un cicló i van a parar a la part superior del cicló situat immediatament a més alçada (excepte en l'última etapa de l'intercanviador.) Es divideixen en peça intermèdia (part recta i vertical del conducte) i colze (part corba.) A la peça intermèdia es troba l'entrada del cru. Aquests ciclons són d'un diàmetre molt superior als de cru.

Els conductes de cru són rectes i inclinats respecte a la vertical, parteixen del terminació inferior dels ciclons i van fins a la peça intermèdia dels conductes de gasos. En l'última etapa, aquest conducte desemboca a la cambra d'entrada al forn.

El cru, que prové de les sitges, és alimentat per mitjà de rescloses que el dipositen en els conductes de gasos de la primera etapa.

El flux ascendent de gasos generat per l'exhaust del forn arrossega el material cap als ciclons de la primera etapa, on el material es decanta en disminuir la velocitat a causa de l'augment de la secció. El gas es condueix cap a l'exhaust i cap al sistema de mòlta, i el cru cau pel seu conducte fins arribar a la peça intermèdia dels conductes de la segona etapa, on torna a repetir el procés. Els tubs d'immersió, a més de servir per evacuar els gasos, serveixen per generar turbulències en els ciclons que augmenten l'intercanvi calorífic gas-sòlid, així com per potenciar l'efecte separador del cicló.

Cada etapa de l'intercanviador té un punt òptim de marxa, definit per la seva pressió i temperatura. Una variació simptomàtica d'una d'elles, pot ser efecte o causa de pertorbacions en la marxa.

El material, un cop ha passat per totes les etapes està preparat per entrar al forn. Per conèixer el grau de preparació del cru, es prenen mostres un cop al torn en l'últim cicló.

6.5. El forn

A l'interior del forn es produeix la formació de clínquer, és de summa importància dur a terme una correcta manipulació per obtenir un producte de qualitat al mínim cost.

La producció d'un forn està condicionada per les seves dimensions i altres característiques tècniques del mateix, com el dispositiu de precalcinació (si en té).

El forn 3 d'Alcanar posseeix un diàmetre de 4,600 m, i una longitud de 71,4 m, i té una producció nominal de 2360 t/dia.

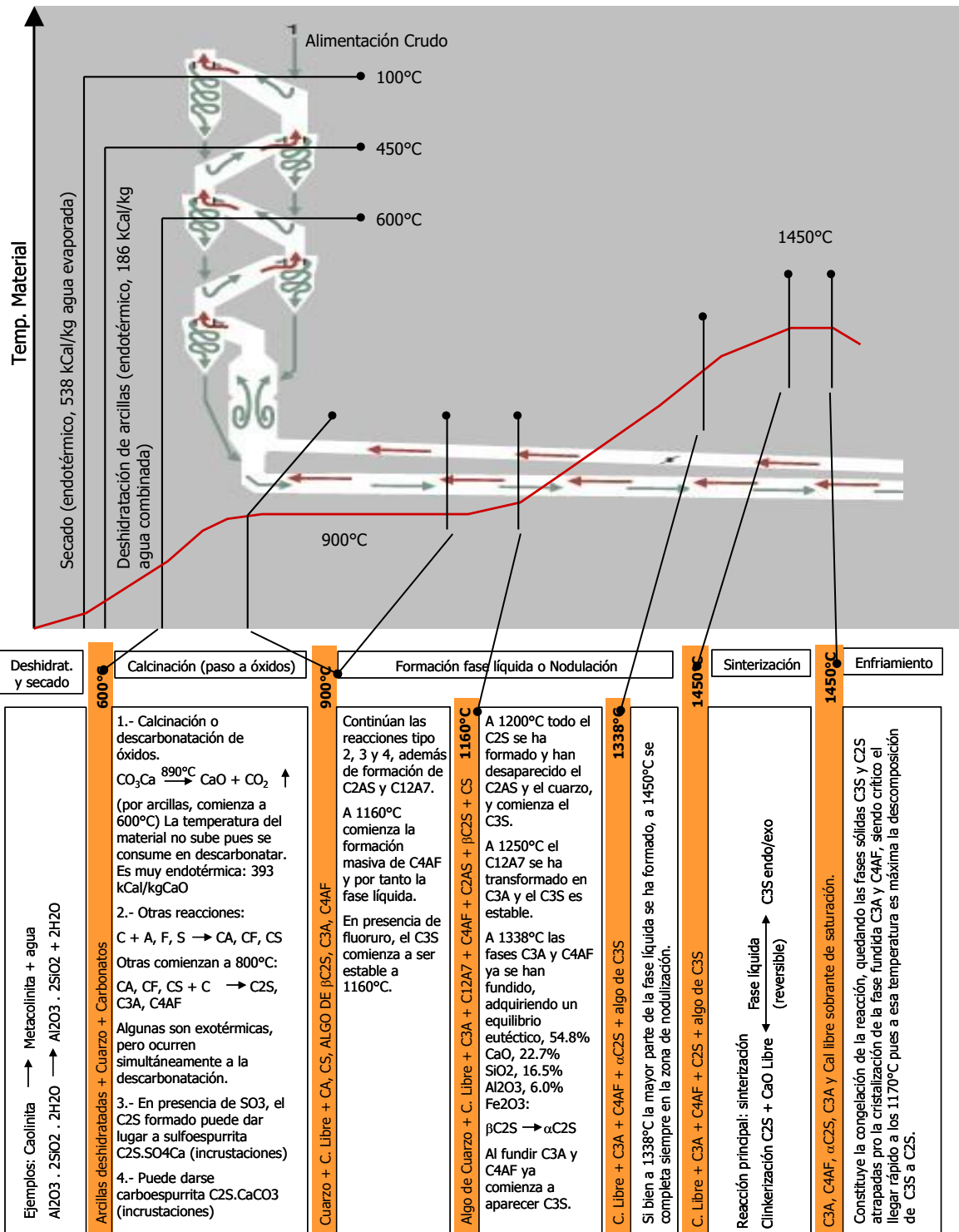
El forn en si, no és més que un tub cilíndric metàl·lic allargat, lleugerament inclinat respecte a l'horitzontal (en el cas del forn 3 un 3,5%) i que gira a una velocitat aproximada de 1,5 a 2,5 rpm .

Aquest tub es divideix en quatre trams segons la supremacia del procés:

- **Zona de calcinació:** es correspon amb la zona més freda del forn (850-1100°C) i el temps que triga a travessar el material és de 28 minuts per un forn de 74 m.

- **Zona de transició:** es produeix un brusc ascens de la temperatura des 1100°C fins 1300°C en tan sols 5 minuts de temps de pas.
- **Zona de sinterització o clinkerització:** es correspon amb la zona de màxima temperatura (1300 a 1450°C) i el seu temps de pas està sobre els 10 minuts.
- **Zona de refredament:** és la zona del tub situada just darrere de la flama i fins a la caiguda del material al refredador. El temps de pas és de 2 minuts, i la temperatura descendeix fins als 1300 °C aproximadament.

Esquema de producció del clinker:



Els tubs dels forns, per dintre, estan revestits de material refractari, per aïllar el sistema (impedir la transferència de calor per radiació a l'exterior), per protegir la virolla de les altes temperatures i per evitar un ràpid desgast per abrasió de la mateixa.

L'elecció del tipus de refractari és de gran importància a l'hora d'optimitzar la marxa del forn. Cal tenir en compte i ponderar diversos factors com: cost del material, grau d'aïllament tèrmic aconseguit, grau de resistència a l'abrasió, a l'atac químic, xoc tèrmic, deformació mecànica, facilitat de formació de crosta etc.

En base a aquests factors es triarà el material a instal·lar en cada tram o zona del forn.

Els processos que tenen lloc a l'interior del forn són:

- Deshidratació dels minerals de l'argila: es tracta de la pèrdua d'aigua combinada químicament d'aquests minerals. Aquest procés té lloc fins a temperatures de 400 a 750 °C.
- Descomposició dels carbonats: per la calcita pura, la descarbonatació s'hauria de produir als 896 °C, a la pràctica comença a temperatures de l'ordre de 550°C a 600°C , a causa de les impureses i addicions que conté.
- Reaccions entre fases sòlides: són les que es produeixen a temperatures inferiors a la de la clinkerització. La formació de fase C_3A , C_4AF i C_2S comença aproximadament als 800°C .
- Reaccions en presència de fase líquida: són les que es produeixen a una temperatura superior a la de clinkerització (a partir de 1260°C i 1310°C) i fins a més dels 1450°C.

L'objectiu principal del procés de clinkerització és la formació del valuós silicat tricàlcic C_3S .

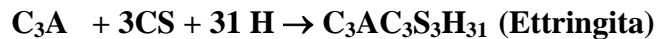
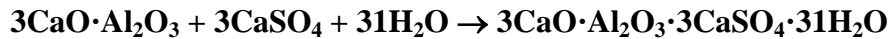
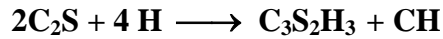
- Reaccions durant el refredament: s'ha de produir el refredament el més ràpid possible, ja que el refredament lent pot invertir el sentit de les reaccions d'equilibri, dissolent una part del silicat tricàlcic buscat.

6.6. Refredament del clinker

El refredament del clinker influeix en la seva estructura, composició mineralògica i per tant, a les propietats del ciment. El refredament lent promou el creixement dels minerals del clinker. La mida dels cristalls de la fase al·lítica influeix no sobre la capacitat de moltura sinó que també en el procés d'hidratació i les resistències mecàniques del ciment. Mitjançant l'adiant procés de cocció i refredament ràpid els cristalls d'al·lita petits augmenten la resistència mecànica del ciment.

Els refrigeradors tenen la missió de fer baixar bruscament la temperatura del clínquer, per aconseguir una "congelació" de les fases minerals generades a l'interior del forn. Per aconseguir-ho és necessari que aquests dispositius possibilitin una gran transferència de calor de clínquer al flux d'aire secundari. Hi han refredadors de satèl·lits i de graelles.

Les reaccions d'hidratació (amb nomenclatura cimentera), que formen el procés d'enduriment són:



On H fa referència a l'aigua.

Aquestes reaccions són totes exotèrmiques. La més exotèrmica és la hidratació del $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

6.7. Elaboració del ciment

Un cop obtingut el clínquer, aquest ha de ser novament mòlt en molins de boles per aconseguir un producte fi que reaccioni íntimament amb l'aigua. En el procés de mòlta de ciment s'afegeix el retardant d'enduriment, és a dir, guix (sulfat de calci) que serveix per ajustar la velocitat d'enduriment del ciment, i les addicions necessàries per fabricar un tipus de ciment determinat, estandarditzat segons norma UNE 197-1.

Finalment s'emmagatzema la pols de ciment en grans sitges mitjançant bombes neumàtiques o cintes transportadores.

7. Tipus de ciments

Atès que la qualitat del ciment pot afectar la seguretat de les construccions on s'empra i, per tant, a la seguretat de les persones que fan servir o habiten aquestes construccions, es tracta d'un material fortament normalitzat.

A Espanya, els tipus i categories de ciment que poden utilitzar-se a l'obra pública, estan fixats al RD. 956/2008 anomenat RC-08 que aprova la instrucció per a la recepció de ciments i el reglament de la Unió Europea 305/2011 (relativa al marcatge CE) per als productes de construcció.

A més, les normes de referència són normes europees harmonitzades sent UNE - EN197-1: 2011 la que fixa els requisits tant per a materials constitutius del ciment com les característiques que cada tipus de ciment ha de tenir.

Els ciments es classifiquen en tipus, segons els seus components, en classes segons la seva resistència. El número que identifica a la classe correspon a la resistència mínima a compressió, a 28 dies, expressada en megapascals ($\text{MPa}=\text{N}/\text{mm}^2$). S'exceptuen els ciments per a usos especials en què dita resistència fa referència als 90 dies.

Els tipus de ciment més comuns s'agrupen en famílies segons la Norma UNE EN 197-1.

7.1. CEM I. Ciment Portland.

Són els conglomerants hidràulics constituïts a base de clinker Portland en proporció no menor al 95% en massa, sense contar el regulador del temps d'enduriment i els additius.

7.2. CEM II. Ciment Portland compost.

Són els conglomerants hidràulics constituïts a base de clinker de Portland en proporció no menor al 65% ni superior al 94% en massa, i fíl·ler calcari en proporció no superior al 20% ni inferior al 6% en massa sense sumar el regulador i els additius.

7.3. CEM III. Ciments d'alts forns.

Són iguals que els anteriors però amb clinker Portland no inferior al 65% ni superior al 90% en massa, d'escòria granulada d'alts forns en proporció del 10 al 35% en massa i d'altres constituents dels definits en aquesta norma de proporció total no superior al 5% en massa, sense tenir en compte el regulador ni els additius.

7.4. CEM IV. Ciments Portland putzolònics.

La base de clinker de Portland ha d'estar entre el 45% i el 89% en massa, i les putzolanes naturals, cendres volants i altres materials putzolònics han d'estar entre el 11 i el 55% en massa, els altres constituents poden afegir-se en una proporció no superior al 5% en massa, sense tenir en compte reguladors i additius.

7.5. CEM V. Ciments compostos.

En aquest cas la proporció de clinker de Portland estarà entre el 20 i el 64% de massa, les escòries granulades d'alts forns entre el 6 i el 29% en massa, les putzolanes, cendres volants i altres materials putzolònics entre el 18 i el 49% en massa, i la resta dels constituents en proporció no superior al 5% en massa, sense tenir en compte reguladors ni addicions.

8. Control de qualitat del ciment

Per a moltes aplicacions, particularment en condicions ambientals severes, l'elecció del ciment influeix en la durabilitat del formigó, morter i pasta, per exemple, en la resistència al gel-desgel, en la resistència química i en la protecció de l'armadura. Els àlcalis del ciment o altres components del formigó poden reaccionar químicament amb alguns àrids.

El ciment comú resistent als sulfats ha de ser identificat mitjançant la designació SR.

Els ciments CEM s'han d'identificar, al menys, per la designació del tipus de ciment, i amb les xifres 32,5, 42,5 o 52,5 que indiquen la classe de resistència. Per indicar la classe de resistència inicial s'han d'afegir les lletres N, R o L, veure **Taula 3**.

Taula 3. Requisits mecànics i físics expressats com a valors característics.

Clase de resistencia	Resistencia a compresión MPa			Tiempo de principio de fraguado	Estabilidad de volumen (Expansión)
	Resistencia inicial		Resistencia nominal		
	2 días	7 días	28 días	mín.	mm
32,5 L ^a	–	≥ 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75
32,5 N	–	≥ 16,0			
32,5 R	≥ 10,0	–			
42,5 L ^a	–	≥ 16,0	≥ 42,5	≤ 62,5	≤ 10
42,5 N	≥ 10,0	–			
42,5 R	≥ 20,0	–			
52,5 L ^a	≥ 10,0	–	≥ 52,5	–	≥ 45
52,5 N	≥ 20,0	–			
52,5 R	≥ 30,0	–			

^a Clase de resistencia definida sólo para los cementos CEM III.

Un ciment comú de baix calor d'hidratació s'ha de designar addicionalment amb la notació LH.

Per exemple, un ciment Portland conforme amb la Norma UNE EN 197-1, i de classe de resistència 42,5 amb elevada resistència inicial, es designa com:

Ciment Portland EN 197-1- CEM I 42,5 R

8.1 Assajos físics

8.1.1. Determinació de resistències mecàniques

La Norma UNE-EN 196-1, aprovada pel CEN (Comitè Europeu de Normalització), estableix el mètode d'assaig dels ciments. Aquesta norma europea descriu el mètode per a la determinació de les resistències mecàniques a compressió i, opcionalment, a la flexió del morter de ciment.

El mètode s'utilitza per comprovar que la compressió del ciment es conforme amb la especificació requerida en la UNE 197-1. En Alcanar es fabriquen actualment dos tipus de ciment el tipus CEM I 42,5 R i el tipus CEM I 52,5 R.

El mètode inclou la determinació de les resistències a compressió, i opcionalment a la flexió, de provetes prismàtiques de dimensions 40 mm x 40 mm x 160 mm.

8.1.2 Procediment d'assaig per a la determinació de la resistència a la compressió

Les provetes es fabriquen amb morter, compost d'una part en massa de ciment, tres parts en massa d'arena normalitzada CEN, i mitja part d'aigua (relació aigua/ciment de 0,50). Es poden utilitzar arenes normalitzades CEN de diferents orígens i països, amb la condició que, en ser utilitzades, els resultats de les resistències mecàniques no difereixin de forma significativa amb els obtinguts utilitzant l'arena de referència CEN.

En el procediment de referència el morter es prepara per amassat mecànic i es compacta en un motlle utilitzant una compactadora, veure **Figura 3**.

Figura 3. Compactadora i motlle per fer les provetes.



Les provetes es conserven en el motlle en una atmosfera humida durant 24 h, i, després del desemmotllament, les provetes es submergeixen en aigua fins el moment dels assaigs de resistència.

A l'edat requerida, les provetes es retiren del medi de conservació humit, es trenquen a flexió, determinant la resistència a la flexió quan es requereixi, o es trenquen mitjançant

altres mètodes adients que no sotmetin les meitats del prisma a esforços perjudicials, i cada meitat es sotmet al assaig de resistència a la compressió.

El laboratori on s'efectua la preparació de les provetes ha de mantenir-se a una temperatura de 20 ± 2 °C, i amb una humitat relativa no inferior al 50%.

La càmera humida per a la conservació de les provetes dins el motlle, ha de mantenir-se a una temperatura de $20,0 \pm 1,0$ °C i una humitat relativa no inferior al 90%.

Els recipients de conservació per al curat de les provetes en aigua, i les gradetes sobre les que es col·loquen, ha de ser d'un material que no reaccioni amb el ciment. La temperatura de l'aigua ha de mantenir-se a $20,0 \pm 1,0$ °C.

El ciment, l'arena normalitzada CEN, i l'aigua i els aparells utilitzats en la fabricació de les provetes han d'estar a la temperatura de 20 ± 2 °C.

La màquina d'assaig per a la determinació de la resistència a la compressió ha de tenir una capacitat adient al assaig: ha de tenir una precisió de $\pm 1,0\%$ de la càrrega registrada en les 4/5 parts superiors del rang utilitzat, verificat d'acord amb la Norma EN ISO 7500-1. Ha de proporcionar una velocitat d'augment de la càrrega de 2400 ± 200 N/s.

8.1.3. Preparació del morter

La composició en massa ha de ser una part de ciment, tres parts d'arena normalitzada CEN i mitja part d'aigua (relació aigua/ciment 0,50).

Cada amassada per fer tres provetes ha d'estar composta de 450 ± 2 g de ciment, 1350 ± 5 g de arena i 225 ± 1 g d'aigua.

Es calcula la resistència a la compressió amb la següent expressió:

$$R_c = \frac{F_c}{1600}$$

R_c és la resistència a la compressió (MPa).

F_c és la càrrega màxima de ruptura (N).

1600=40 mm x 40 mm, és la superfície dels plats (mm²).

8.1.4. Determinació del temps d'enduriment i de l'estabilitat de volum

S'utilitza l'aparell de VICAT manual, veure **Figura 4**, amb la sonda. La sonda ha de ser d'un metall resistent a la corrosió i ha de tenir la forma d'un cilindre recte, amb una longitud efectiva d'almenys 45 mm i un diàmetre de $10,00 \pm 0,05$ mm. La massa total de les parts mòbils ha de ser de 300 ± 1 g.

Figura 4. Aparell de Vicat.



El seu moviment ha de ser exactament vertical i sense fregament apreciable, i els seus eixos han de coincidir amb els de la sonda.

El motlle de VICAT destinat a contenir la pasta objecte d'assaig, ha de ser de cautxú dur, plàstic o llautó. Ha de ser cilíndric o preferiblement de forma troncocònica, amb una altura de $40,0 \pm 0,2$ mm, i ha de tenir un diàmetre intern de 75 ± 10 mm. Ha de tenir una rigidesa adient i ha de comptar amb una placa base major que el motlle i amb un espessor mínim de 2,5 mm, construït amb material impermeable resistent al atac de la pasta de ciment, per exemple vidre pla.

Amassat de la pasta ciment. Es pesen en una balança 500 g de ciment amb una precisió ± 1 g i una quantitat d'aigua, per exemple 125 g. Es mescla mecànicament tota la pasta de ciment utilitzant una pastadora i els temps especificats en la norma.

S'ompli el motlle, es transfereix la pasta immediatament al motlle lleugerament engraixat, col·locat prèviament sobre una placa base també lleugerament engraixada, i s'ompli fins arribar sense compactació ni vibració excessiva. S'eliminen els forats de la pasta colpejant lleugerament amb la palma de la mà sobre el motlle. Es treu l'excés de pasta amb un moviment de serrat suau amb un utensili de vora recta, de tal forma que la pasta ompli completament el motlle i tingui una superfície superior llisa.

Durant la compactació s'utilitzen guants protectors degut a que la pasta humida de ciment és molt alcalina i pot causar cremades.

8.1.5. Determinació de la consistència normal.

S'ajusta l'aparell de Vicat manual proveït de la sonda, muntat abans de l'assaig, baixant la sonda fins que estigui en contacte amb la placa base que vagi a utilitzar-se i ajustant la posta a zero en l'escala. S'aixeca la sonda fins la posició d'espera. Immediatament després d'enrasar la pasta, es col·loca el motlle i la placa base en l'aparell de Vicat, situant-se centrats per sota de la sonda.

Es baixa la sonda suaument fins que entri en contacte amb la pasta. S'esperen entre 1 i 2 s en aquesta posició, amb el fi d'evitar una velocitat inicial o acceleració forçada de les parts mòbils. Es solten ràpidament les parts mòbils i la sonda ha de penetrar, llavors, verticalment en el centre de la pasta. L'alliberació de la sonda s'ha de realitzar $4 \text{ min} \pm 10 \text{ s}$ després del temps de referència zero. Es llegeix l'escala al menys 5 s després de la penetració o 30 s després de l'alliberament de la sonda, el que passi primer.

S'anota la lectura de l'escala i es neteja la sonda immediatament. Es repeteix l'assaig amb pastes amb diferents continguts d'aigua, fins trobar una que produeixi una distància de $6 \pm 2 \text{ mm}$ entre la sonda i la placa base. S'anota el contingut d'aigua de la pasta, amb una aproximació del 0,5%.

8.1.6. Assaig del temps de forjat o enduriment

S'utilitza l'aparell de Vicat per la determinació del temps de forjat o enduriment. Es treu la sonda i es substitueix per una agulla, que ha de ser d'acer i de forma cilíndrica amb una longitud efectiva d'almenys 45 mm i un diàmetre d' $1,13 \pm 0,05 \text{ mm}$. La massa total de les parts mòbils ha de ser de $300 \pm 1 \text{ g}$.

El moviment de l'agulla ha de ser exactament vertical i sense fregament apreciable, i els seus eixos han de coincidir amb els de l'agulla.

S'ajusta l'aparell de Vicat manual proveït de la sonda, muntat abans de l'assaig, baixant la sonda fins que estigui en contacte amb la placa base que vagi a utilitzar-se i ajustant la posta a zero en l'escala. S'aixeca la sonda fins la posició d'espera.

8.1.6.1. Determinació del temps d'inici del forjat o enduriment

S'introdueixen el motlle ple i la placa base en el contenidor, s'afegeix aigua de tal forma que la superfície de la pasta estigui submergida al menys 5 mm i s'emmagatzema en la càmera o recinte de temperatura controlada a $20,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Després del temps adient, el motlle, la placa base i el contenidor es porten a l'aparell de Vicat i es situen sota de l'agulla. Es baixa l'agulla lentament fins que entri en contacte amb la pasta. S'espera en aquesta posició entre 1 i 2 s, amb la finalitat d'evitar una

velocitat inicial o acceleració forçada de les parts mòbils. Es solten ràpidament les parts mòbils i l'agulla ha de penetrar, llavors, verticalment en la pasta. Es llegeix l'escala al menys 5 s després de la penetració o 30 s després de l'alliberament de l'agulla, el que passi primer.

S'anota la lectura de l'escala, que indica la distància entre l'extrem de l'agulla i la placa base, junt amb el temps des de l'instant zero i es neteja la sonda immediatament. Es repeteix l'assaig a la mateixa proveta en posicions convenientment separades, a no menys de 8 mm de la vora del motlle, o a 5 mm entre elles, i al menys a 10 mm de l'última posició, a intervals de temps convenientment espaiats, per exemple 10 min.

S'anota el temps transcorregut des de l'instant zero fins el moment en que la distància entre l'agulla i la placa base és de 6 ± 3 mm com el temps d'inici de forjat o enduriment del ciment, amb una aproximació de 5 min.

8.1.6.2. Determinació del temps final del forjat o enduriment

S'inverteix el motlle ple utilitzat en l'apartat anterior sobre la placa base, de manera que els assajos de final de forjat s'efectuïn sobre la cara proveta que originalment està en contacte amb la placa base. Es submergeix el motlle i la placa base en el contenidor i s'emmagatzema a la càmera o recinte de temperatura controlada a $20,0 \pm 1,0$ °C. Després d'un temps adient, es col·loca el contenidor, el motlle i la placa base sota l'agulla de l'aparell de Vicat. Es baixa l'agulla lentament fins que entri en contacte amb la pasta. S'espera en aquesta posició entre 1 i 2 s, amb la finalitat d'evitar una velocitat inicial o acceleració forçada de les parts mòbils. Es solten ràpidament les parts mòbils i l'agulla ha de penetrar, llavors, verticalment en la pasta. Es llegeix l'escala al menys 5 s després de la penetració o 30 s després de l'alliberament de l'agulla, el que passi primer.

S'anota la lectura de l'escala, que indica la distància entre l'extrem de l'agulla i la placa base, junt amb el temps des de l'instant zero i es neteja la sonda immediatament. Es repeteix l'assaig a la mateixa proveta en posicions convenientment separades, a no menys de 8 mm de la vora del motlle, o a 5 mm entre elles, i al menys a 10 mm de l'última posició, a intervals de temps convenientment espaiats, per exemple 10 min.

S'anota el temps transcorregut des de l'instant zero fins el moment en que l'agulla penetra, per primer cop, tan sols 0,5 mm a la pasta. El temps de final de forjat s'ha de confirmar repetint la mesura en altres posicions.

8.1.7. Residu a 32 micres ($R_{32\mu}$)

Si és necessari, s'asseca la mostra a pes constant en el forn. Es pesen $25 \pm 0,5$ g de ciment amb una aproximació de 0,01 g. S'ajusta el tamís d'assaig amb la mida d'apertura, per exemple, 32 μm , en l'aparell i es col·loca la mostra sobre la malla del tamís de la **Figura 5**.

Figura 5. Tamís de 32 micres.



Es col·loca la tapa i s'encén l'aparell. Es comprova que el buit creat estigui per sobre del valor mínim indicat en les instruccions del fabricant i que el filtre gira correctament.

Si el material s'adhereix a la tapa del aparell, es colpeja suaument al centre de la tapa amb un mall.

Si el material s'aglomera sota la acció del raig d'aire, s'interromp el procés de tamisat i es trenquen els grumolls amb un raspall.

Després de $5,0 \pm 0,2$ min s'apaga l'aparell i es retira amb compte el tamís. Es transfereix el material retingut en el tamís a un recipient adient. Es determina la massa del residu, incloent el material recollit en el mall del tamís i s'anota amb una aproximació de 0,01 g.

Es torna a col·locar el tamís en l'aparell i es transfereix el residu a la malla del tamís. Es repeteix la pesada i les fases del tamisat fins trobar el punt final del tamisat, s'anoten la massa del punt final. El punt final es defineix quan no més del 0,2% de la massa de la mostra original passa a través del tamís en 3 min. S'expressa la massa com a percentatge, R_1 de la quantitat col·locada inicialment en el tamís amb una aproximació del 0,1%.

Es repeteix tot el procediment utilitzant una mostra de 25 g per obtenir R2. Després, es calcula el residu del ciment R com la mitjana de R1 i R2, expressada en %, amb una aproximació del 0,01 %.

8.2 Anàlisis per via química

8.2.1. Pèrdua per calcinació (P.C.)

La pèrdua per calcinació es determina en atmosfera oxidant. Per calcinació de la mostra a l'aire a 950 ± 25 °C s'eliminen el diòxid de carboni i l'aigua, i s'oxiden en part determinats elements oxidables presents. Es descriu una correcció per la influència d'aquesta oxidació sobre la pèrdua per calcinació. L'error resultant de l'oxidació del ferro metàl·lic, bivalent o de magnesi bivalent es considera usualment menyspreable i només s'aplica la correcció pels sulfurs.

Es col·loca el paper de filtre i el seu contingut en un grisol prèviament calcinat i tarat. A continuació, s'asseca i s'incinera el paper de filtre lentament en atmosfera oxidant, per evitar la inflamació immediata, fins que es completi la combustió. Seguidament, es calcina el grisol i el seu contingut a la temperatura assenyalada. Es deixa refredar el grisol i el seu contingut en un dessecador fins a la temperatura del laboratori. Es pesa el grisol i el seu contingut.

La constància de massa es determina realitzant calcinacions successives de 15 min, seguides del refredament del grisol i el seu contingut i de la pesada dels mateixos. La constància de massa s'assoleix quan la diferència entre les dos pesades successives és inferior a 0,0005 g.

8.2.2 Control de l'absència d'ions clorur (Cl)

Aquest mètode proporciona el contingut total en clorurs i bromurs i expressa el resultat com ió Cl⁻. La mostra de ciment es tracta amb àcid nítric diluït a ebullició, per descompondre-la i eliminar els sulfurs. Els clorurs dissolts es precipiten afegint un volum conegut d'una dissolució patró de nitrat de plata. Després d'ebullició el precipitat es renta amb àcid nítric diluït i es deprecia. El filtrat i les aigües de rentat es deixen refredar per sota els 25 °C; el nitrat de plata residual es valora amb una dissolució patró de tiocianat d'amoni utilitzant una sal de ferro (III) com un indicador.

Després de rentar, generalment, de 5 a 6 cops un precipitat, es renta l'extrem inferior del tub del embut amb algunes gotes d'aigua. Es renta el filtre i el seu contingut amb alguns mil·lilitres d'aigua que es recullen en un tub d'assaig. S'afegeixen unes gotes de la dissolució de nitrat de plata.

Es controla l'absència de terbolesa o de precipitat en la dissolució. En cas contrari, es continua rentant, controlant periòdicament fins que l'assaig amb nitrat de plata sigui negatiu.

8.2.3 Determinació dels sulfats (SO₃)

Els ions sulfats, que es dissolen en l'atac del ciment amb àcid clorhídric, es precipiten a un pH comprès entre 1,0 i 1,5 amb una dissolució de clorur de bari. La precipitació del sulfat de bari es realitza a ebullició.

La determinació es completa gravimètricament i el sulfat s'expressa com SO₃, en tant per cent en massa.

També s'ha utilitzat la Fluorescència de Raigs-X (FRX) per la determinació dels sulfats.

8.2.4 Determinació del residu insoluble amb àcid clorhídric i en carbonat de sodi (R.I.)

Aquest és un mètode mitjançant el qual el residu insoluble en els ciments s'obté per atac dels mateixos amb una dissolució diluïda d'àcid clorhídric, que redueix al mínim la precipitació de la sílice soluble. A continuació, el residu obtingut en l'atac anterior, es tracta amb una dissolució bullint de carbonat de sodi que redissol les traces de sílice que han precipitat. Aquest residu, després de la calcinació, es determina gravimètricament.

8.2.5 Determinació d'àlcals (K₂O i Na₂O)

S'utilitza una flama de butà, de propà o d'acetilè per excitar els metalls alcalins per a l'emissió dels seus espectres característics en el camp visible. Per petites concentracions, l'emissió és proporcional al contingut en àlcals. L'influència d'elevades quantitats de calci present en la mostra per a la determinació del sodi s'elimina mitjançant àcid fosfòric. L'influència de l'àcid fosfòric en l'emissió del potassi a partir de les dissolucions per calibrar s'elimina afegint calci a dites dissolucions per calibrar (dissolucions patró).

S'utilitza la FRX per la determinació d'àlcals.

8.2.6 Òxid de sodi equivalent (Na eq)

El contingut d'òxid de sodi equivalent, en tant per cent, es calcula per conversió del contingut en òxid de potassi al contingut en òxid de sodi equivalent, i afegint-li el contingut en òxid de sodi mesurat mitjançant la següent expressió:

$$\text{Na eq} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O}$$

8.2.7 Determinació del òxid de calci amb EGTA (CaO)

FRX

Aquest mètode utilitza la determinació fotomètrica del punt d'equivalència. És possible fer observacions visuals de la valoració, però amb menor precisió. L'indicador mixte calceïna i blau de metiltimol és adient per ambdós mètodes, fotomètric i visual.

9. Fases del ciment

El càlcul de les fases prediu, de manera important, sota determinades condicions, les quantitats de cada una de les quatre fases presents o futures del clinker: C_3S , C_2S , C_3A i C_4AF , que són distingibles i quantitativament analitzables al microscopi.

Treballs ulteriors serviren per la investigació de les relacions més favorables d'aquests constituents entre sí, per assolir les condicions més avantatjoses per la cocció i les millors propietats per a l'enduriment. Sobre aquesta base dels resultats dels anàlisis químics s'originà el sistema de mòduls.

9.1. Mòduls del ciment

El càlcul dels mòduls subministra relacions numèriques dels components químics més importants entre sí, i les relatives a la combinació de la calç i la quantitat del quocient entre la calç present i la màxima quantitat combinable. Immediatament per sota del límit superior de calç, s'aconsegueix la màxima resistència mecànica però, per altra banda, passar més enllà d'aquest límit implica el perill de la presència de calç lliure, sense combinar, la qual pot donar lloc a fenòmens d'expansió.

El càlcul de la composició del cru (farina de ciment), que es sotmetrà al procés de cocció té com a objectiu determinar les proporcions en que s'hauran de mesclar les matèries primeres (naturals i artificials) de que disposem per obtenir un clinker amb la composició química i mineralògica desitjada.

La composició química, naturalesa i propietats, així com la proporció relativa dels diferents constituents mineralògics integrants del clinker, condicionen en gran mesura el comportament tècnic del ciment i, per altra banda, estan íntimament relacionats amb la composició del cru de partida i amb les condicions fisicoquímiques que regeixen el procés de clinkerització. És necessària, doncs, la formació de les fases hidràulicament actives i aconseguir la proporció òptima de les diferents fases, una mida de gra òptima i un correcte desenvolupament de la microestructura. Algunes d'aquestes característiques no depenen solament de la composició química del cru, sinó també de com es desenvolupa el procés de clinkerització.

9.1.1. Estandard de calç (CS)

H.Küll va desenvolupar, en primer lloc, el concepte de saturació de la calç i després el d'estàndard de calç. La saturació de la calç té el significat de la quantitat de calç que pot ser combinada amb SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 quan el sistema es podés refredar tan lentament que assolís un equilibri a temperatura ambient. L'estàndard de calç és la quantitat de calç combinable sota condicions normals de cocció i refredament.

Kühl li va donar una expressió numèrica percentual al quocient entre la calç existent en el clinker amb cada un d'aquells dos valors màxims del contingut en calç i l'anomenà estàndard de calç (KSt).

De manera regular el valor de KSt oscil·la entre 90 i 100 per a un clinker de ciment amb una elevada resistència inicial durant la primera meitat del interval, i de vegades, per sobre de 100. Amb aquests paràmetres s'obté informació segura sobre la resistència mecànica i l'estabilitat de volum del clinker.

$$KS_t = \frac{100 CaO}{2.8 SiO_2 + 1.18 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3}$$

Entre les primeres relacions introduïdes figura la de Le Chatelier, que estableix una relació entre els components bàsics (calç, CaO i magnèsia, MgO) considerats com equivalents i els components àcids (sílice, SiO₂, alúmina, Al₂O₃ i òxid fèrric, Fe₂O₃):

$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \leq 3$$

$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 - (Al_2O_3 + Fe_2O_3)} \geq 3$$

Estan expressats en mols. La primera fixa un límit superior per la calç i la magnèsia, amb l'objectiu d'evitar fenòmens d'expansió del ciment, i es basa en la hipòtesi de que, tant la sílice com la alúmina poden combinar-se fins amb 3 mols de calç o de magnèsia, formant C₃S, C₃A, M₃S i M₃A. La segona estableix un límit inferior per als components bàsics, amb la finalitat de prevenir que els ciments no tinguin les resistències adients.

9.1.2. Mòdul de silicats (MS)

Aquest mòdul també s'anomena silícic o de sílice i es defineix com:

$$MS = \frac{SiO_2 (\%)}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = \frac{S}{A + F}$$

El valor del mòdul de silicats varia entre 1,8 i 3,2 sent més favorable que estigui entre 2,2 i 2,6. Aquest mòdul caracteritza la relació que existeix entre la fase sòlida i la fase líquida en la zona de clinkerització, ja que la sílice està present quasi exclusivament en la fase sòlida (alita i belita), mentre que l'alúmina i l'òxid fèrric estan en la fase líquida. Llavors quan major és el mòdul de silicats menor és el percentatge de fase líquida, per tant, la facilitat per a la cocció del cru és pitjor, amb tot, una solució consisteix en augmentar la temperatura de clinkerització (major consum de combustible).

L'empitjorament en l'aptitud o facilitat en la cocció del cru, provocada per un augment del MS, pot donar lloc a ciments amb inestabilitat en volum provocada per un possible augment de la calç lliure CaO_f.

A més, els ciments amb mòdul de silicats elevat, presenten un enduriment lent, però augmenten la resistència en front a les agressions químiques i atmosfèriques (major durabilitat), donat que el contingut en C_3A és menor.

9.1.3. Mòdul de fundents, d'alúmina o alumínic (MF)

Aquest mòdul també s'anomena fèrric i es defineix de la següent forma:

$$MF = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Aquest mòdul varia generalment entre 1,5 i 2,5. Aquest mòdul d'alúmina caracteritza la composició de la fase líquida i, per tant, les seves propietats, ja que a la temperatura existent en la zona de clinkerització ambdós òxids es troben, gairebé en la seva totalitat, continguts en aquesta fase.

10. La matèria cristal·lina

La cristal·lografia és la ciència que estudia la matèria cristal·lina, és a dir, tot medi periòdic tridimensional.

La característica fonamental de la matèria cristal·lina és la regularitat amb la que es disposen els seus àtoms, ions o molècules, en les tres direccions de l'espai.

La matèria cristal·lina en determinades condicions pot estar limitada per superfícies planes que formen uns poliedres que s'anomenen cristalls.

La forma externa d'aquests poliedres és una manifestació externa de la regularitat interna de la matèria cristal·lina.

Un cristall és un estat de la matèria homogènia, simètrica i anisòtropa.

Una substància és homogènia si en mesurar una propietat escalar en dos volums situats en dues posicions diferents de la mateixa substància dóna el mateix valor.

Una substància és simètrica si existeixen uns operadors de simetria pels quals la magnitud vectorial avaluada en direccions equivalents pels operadors de simetria és igual.

Una substància és isòtropa si al mesurar una magnitud vectorial dóna el mateix valor independentment de la direcció en què es mesuri la propietat. En cas contrari es diu que és anisòtropa.

Eventualment, tots els cristalls poden donar formes exteriors polièdriques, encara que gran part de la massa mineral no manifesta aquesta propietat necessàriament.

La distribució regular en l'espai dels components del mineral es descriu mitjançant les xarxes cristal·lines, que posen de manifest la repetició periòdica de la cel·la del mineral.

La cel·la és, doncs, una unitat, en forma de paral·lelepípede, que repetida idènticament ompli tot l'espai del cristall. La descripció de la cel·la proporciona tota la informació sobre l'estructura cristal·lina del mineral. Existeixen dos nivells de descripció de la cel·la:

- a) Els paràmetres del paral·lelepípede, tres arestes i tres angles que anomenem a, b, c, α , β , γ .
- b) La disposició dels àtoms en la cel·la.

Cada mineral es caracteritza, en primer lloc, pels seus paràmetres de cel·la. Pot passar que dos minerals diferents tinguin paràmetres de cel·la casi idèntics. En aquests casos, per distingir-los, hi ha que tenir en compte el segon nivell, és a dir, quins àtoms (composició) hi ha en la cel·la i com es disposen (estructura). La difracció de pols cristal·lí ens proporciona informació sobre aquests dos nivells i, per tant, ens permet distingir perfectament minerals amb xarxes similars.

10.1 Difracció de pols cristal·lí

La difracció de pols és un mètode d'anàlisi estructural que permet identificar els minerals per la seva estructura cristal·lina. Pràcticament tots els minerals són cristal·lins, es a dir, disposen els seus components químics (àtoms, ions i molècules) de manera regular, omplint l'espai.

En la caracterització estructural de materials cristal·lins s'utilitza la difracció de raigs-X, ja que amb aquesta tècnica es determina l'estructura cristal·lina del material, així com l'anàlisi quantitatiu i qualitatiu de les fases i imperfeccions presents en l'estructura.

Un dels problemes que s'ha detectat en l'aplicació d'aquesta tècnica és que en la identificació de les fases existents en mostres policristal·lines presenten pics de difracció que es sobreposen, ja que tenen la mateixa distància interplanar, i en conseqüència dificulten la determinació de l'estructura cristal·lina de cada una d'elles.

10.2. Fonaments de la difracció de raigs-X

La difracció de raigs-X ens permet estudiar l'estructura interna en substàncies en estat sòlid. Permet la correcta identificació de substàncies i l'explicació de propietats mitjançant les noves tecnologies

Els raigs-X són una radiació electromagnètica. Una radiació electromagnètica pot considerar-se com la difusió d'unes partícules (fotons), que es desplacen en la direcció i el sentit de l'ona amb una determinada energia:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Aquests fotons que porten implícits un camp elèctric i un magnètic variables en el temps, interaccionen amb la matèria produint variacions en els estats energètics d'un àtom, d'una molècula o d'electrons.

Quant menor és la longitud d'ona, la radiació és capaç d'afectar a defectes més petits. Per tant, els raigs-X afecten als electrons dels àtoms.

Els raigs-X tenen les següents característiques:

- Tenen un gran poder de penetració
- Són capaços d'ionitzar gasos
- Són capaços d'impressionar fotografies
- Es propaguen en línia recta
- No són desviats per camps elèctrics i magnètics, no tenen massa ni càrrega.

Els raigs-X s'obtenen per l'emissió produïda al xocar els electrons contra una placa metàl·lica que es denomina anticàtode.

El filament incandescent produeix una emissió d'electrons.

Els electrons són accelerats cap a la placa anticàtode, per efecte del camp elèctric generat per l'aplicació d'una diferència de potencial entre el filament i l'anticàtode.

L'energia subministrada pels xocs és absorbida pels àtoms de l'anticàtode mitjançant salts d'electrons a nivells d'energia superior.

Quan els electrons recuperen les posicions inicials, de menor energia, emeten l'energia sobrant acumulada, en forma de radiació electromagnètica quantificada:

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = h\nu$$

Aquesta energia surt per les finestres, juntament amb la radiació emesa per la desacceleració dels electrons incidents formant l'espectre de raigs-X.

La radiació emesa pel tub de raigs-X no és mai monocromàtica, sinó que cobreix un camp molt ampli de l'espectre.

La llei de Bragg permet estudiar les direccions en les quals la difracció de raigs-X sobre la superfície d'un cristall produeix interferències constructives, ja que permet predir els angles en què els raigs-X són difractats per un material amb estructura atòmica periòdica.

La interferència és constructiva quan la diferència de fase entre la radiació emesa pels diferents àtoms és proporcional a 2π .

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

11. Metodologia i pla de treball. Mètode Rietveld

S'utilitza el mètode Rietveld per analitzar la composició de les fases principals del clinker.

La base del mètode consisteix en utilitzar les dades del perfil d'intensitat de cada reflexió en comptes de la seva àrea integrada en el procés de refinament, fet que permet extraure la màxima quantitat d'informació continguda en el difractograma.

Degut a la importància que té l'estudi d'estructures magnètiques per difracció de neutrons, el mètode Rietveld permet refinar tant l'estructura atòmica com l'estructura magnètica de la xarxa. L'estructura magnètica en un principi només era possible refinar-la si estava continguda en la cel·la unitat o en un múltiple enter d'aquesta. En l'actualitat existeixen programes que permeten l'estudi de propietats associades a fases incommensurables o modulades amb períodes diferents als de la cel·la unitat.

Aquest mètode permet el refinament d'estructures cristal·lines de complexitat moderada emprant, a diferència dels mètodes de monocristall que utilitzen un conjunt d'intensitats integrades (o factors d'estructura), el perfil complet del diagrama de pols obtingut com un conjunt del número de comptes, y_i per cada posició angular 2θ ($i=1, \dots, N$).

En el mètode no s'utilitza cap tipus de 'reducció de dades' o correccions prèvies del diagrama observat. Tota la informació continguda en el diagrama de pols es parametrilitza en un model que es tracta d'ajustar de forma que la diferència entre les dades experimentals i les dades calculades amb el model difereixen el mínim possible.

Aquesta tècnica és una tècnica de refinament que té la capacitat de determinar en millor precisió paràmetres estructurals de la mostra, a partir de la construcció d'un model teòric que s'ajusti al patró de difracció experimental mitjançant el mètode de mínims quadrats.

En el model teòric s'inclouen aspectes estructurals com l'estructura cristal·lina, grup espacial, posició dels àtoms en la cel·la unitat, etc. Tanmateix, en el model teòric s'inclouen factors microestructurals que contempnen la concentració de fases presents, mida de cristall i microdeformacions. Per últim, també s'inclouen el factor instrumental que contempla l'efecte de la òptica del equip de difracció de raigs-X sobre la mesura amb l'efecte d'eixamplament dels pics de difracció.

Criteri d'ajust

Com s'ha mencionat, el procés de refinament per Rietveld ajusta els paràmetres d'ajust fins que el residual s'ha minimitzat. Això s'aconsegueix amb el millor ajust del perfil calculat amb el perfil experimental obtingut.

El ressorgiment de millores en aquesta àrea en els últims anys és primerament el fruit de la disponibilitat d'algoritmes que fan possible l'automatització mitjançant ordinadors connectats als difractors en pols.

12. Part experimental

Es procedeix a analitzar les mostres de ciment CEM II/B-LL 32,5 N, CEM I 42,5 R i CEM I 52,5 R.

En total més de 150 mostres són analitzades amb la tècnica de Difracció de Raigs-X en Pols (DRXP).

Es divideixen les mostres recopilades en dos conjunts: el training set (118 mostres) i el test set (34 mostres). Així s'utilitzarà el training set per dur a terme la regressió multivariant i calcular el model, i el test set serà utilitzat per validar el model i predir la resistència de mostres desconegudes.

Els resultats obtinguts amb el difractor de raigs-X s'ajunten en una taula Excel i s'adjunten els resultats dels assajos físics i químics que es realitzen durant el procés de control de qualitat dels últims tres anys.

La pastilla a analitzar consisteix, en una mostra de 20g de ciment als quals se'ls hi ha afegit 4 pastilles de coadjuvant Mahlife de Krupp Polysius que s'homogeneïtza i es mòlt durant 2 minuts fins a convertir-la en una pols ben fina que s'introdueix dins d'un motlle cilíndric, del model Herzog, que la premsa proporcionant la pastilla de ciment com es pot veure en la **Figura 2**.

Figura 1. Procés de realització de les Pastilla de pols de ciment.

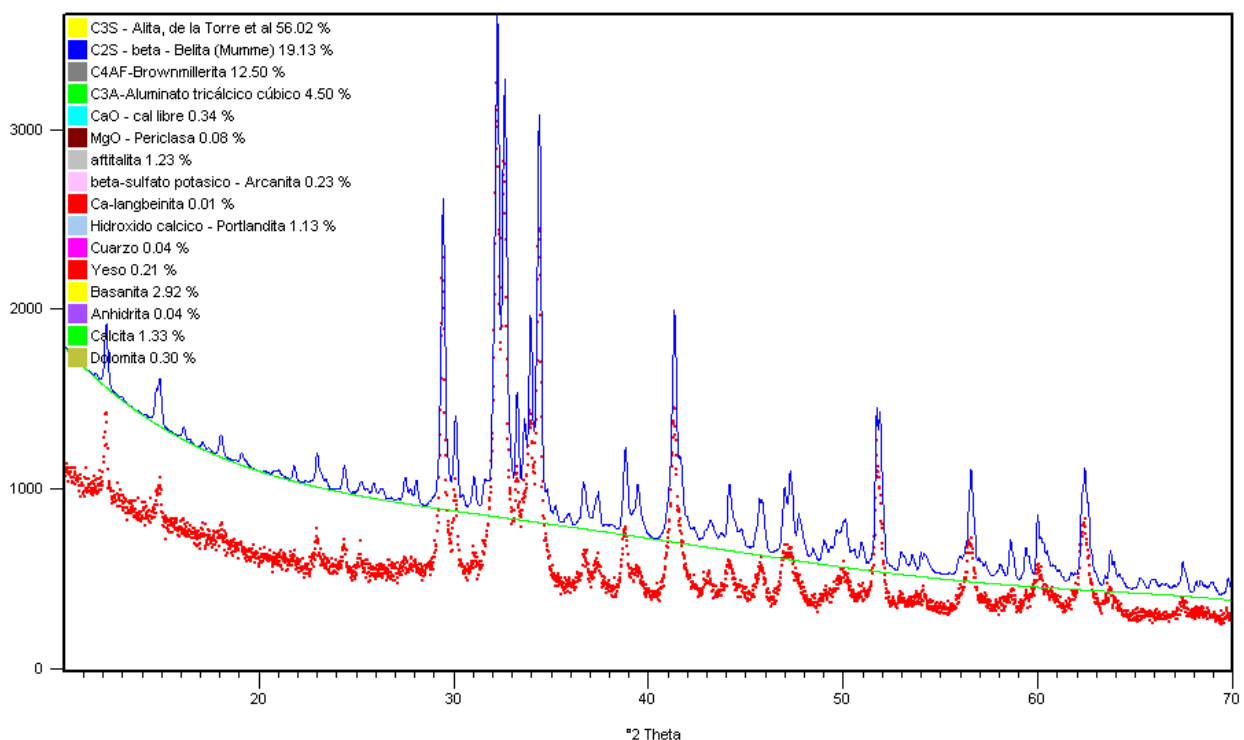


En aquest estudi s'ha utilitzat el software X'Pert Industry. Per això, és necessari disposar i introduir en el programa la informació de les estructures cristal·lines de totes les fases presents abans de començar el refinament, per poder ajustar el difractograma experimental, el calculat i la línia base.

La composició química i l'estructura són els paràmetres que determinen l'estructura cristal·lina de cada fase.

El programa comença realitzant el difractograma entre 0 i 70 graus i finalitza amb la fase de refinament on utilitza les dades estructurals emmagatzemades en la base de dades Rietveld. Dels difractograms obtinguts s'extreu la informació del percentatge de les fases.

Figura 2. Difractograma obtingut pel mètode Rietveld.



En el difractograma de **la Figura 2** es pot observar la línia base (en color verd), el perfil de difracció calculat (en color blau) i el perfil experimental (en color vermell).

També hi apareixen reflectits els pics corresponents a cadascuna de les fases presents en la mostra.

En l'eix d'abscisses s'observa l'angle de reflexió 2θ i a l'eix d'ordenades la intensitat del senyal.

Amb el mètode Rietveld el refinament per mínims quadrats és dut a terme fins a obtenir el millor ajust entre el perfil experimental i perfil calculat, basat amb els models de l'estructura cristal·lina refinada, els efectes òptics, el factor instrumental i altres paràmetres com els paràmetres de cel·la.

La mostra conté totes les fases del ciment donat que aquest software està preparat per quantificar el percentatge de cada fase del ciment i és limita a buscar en la base de dades els perfils calculat i comparar-los amb l'experimental.

12.1. Instrumentació

L'aparell de difracció de raigs-X utilitzat per realitzar els difractogrames és un PW3800 model CubiX PRO System de la companyia PANalytical.

El tub de raigs-X està compost per beril·li i plom.

El detector conté beril·li.

El tub protector és de plom.

Detector

Longitud d'ona $K_{\alpha 1}$ Cu=1,5406 nm

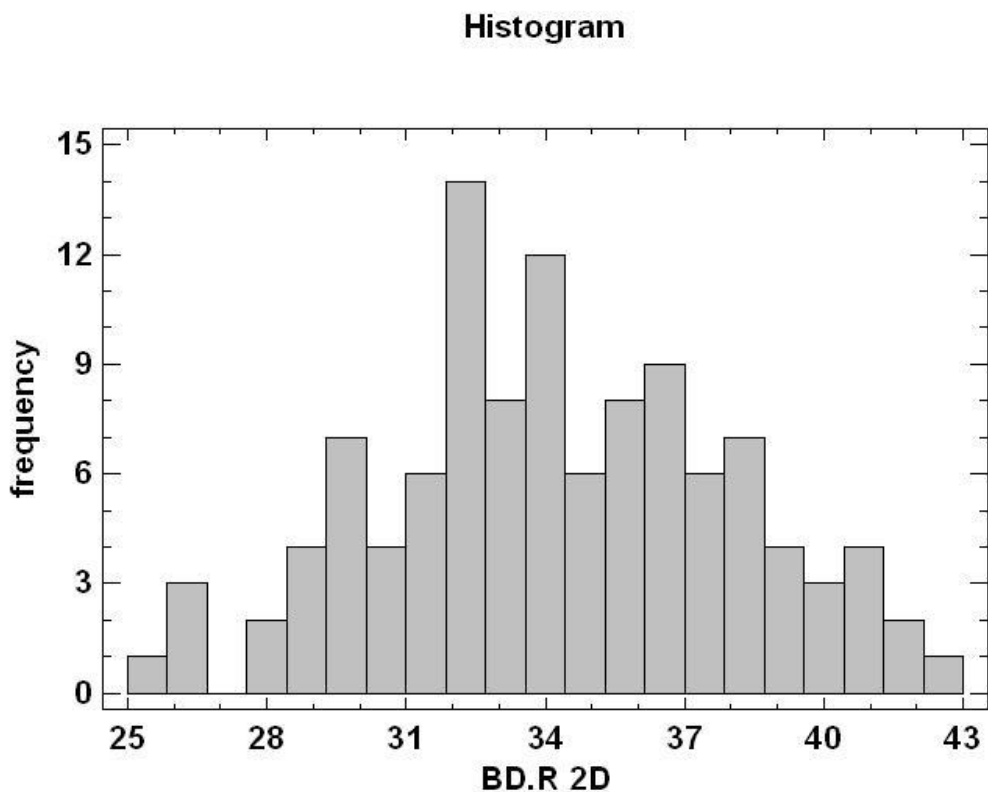
13. Resultats i discussió

Un cop recopilades totes les dades en la base de dades Excel (**veure Annex 2**) es procedeix a l'anàlisi de les dades.

La base de dades conté totes les variables del control de qualitat. En un primer terme hi apareixen les 26 variables (expressades en percentatge en massa) corresponents als assajos pels mètodes clàssics i els càlculs de les fases pel mètode de Bogue. Seguidament s'adjunten els resultats dels assajos mecànics de control de la durabilitat dels ciments produïts en la planta (resistències a 2, 7 i 28 dies). I finalment, les últimes 11 variables corresponen a la composició de les fases cristal·logràfiques del ciment obtingudes mitjançant el mètode Rietveld.

A continuació, mitjançant el software utilitzat pel departament de qualitat de la planta d'Alcanar, el programa estadístic anomenat StatGraphics, es representen els histogrames de les variables dependents, és a dir, els valors de les resistències a compressió a 2, 7 i 28 dies per tal de comprovar si les dades que s'utilitzaran per realitzar l'estudi s'ajusten a una distribució gaussiana.

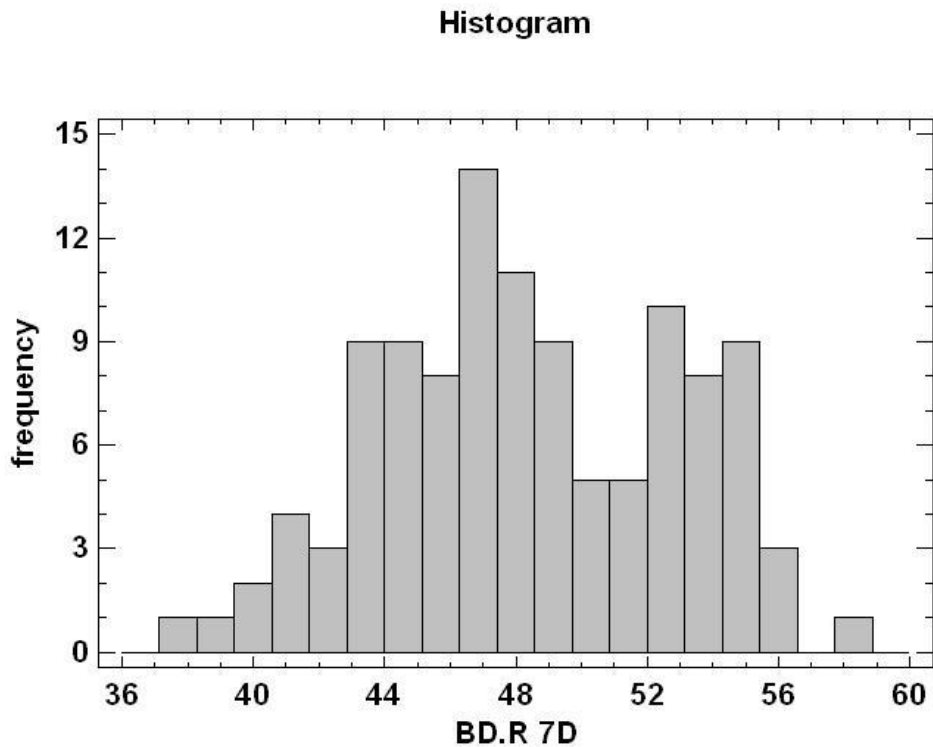
Figura 2. Histograma de les resistències (en MPa) a 2 dies.



En l'histograma es representa el valor de les resistències en l'eix d'abscisses i la freqüència en què apareixen cadascun dels valors en cada interval es representa en l'eix d'ordenades.

Com es pot observar en la **Figura 4** la representació per als valors de resistència a la compressió a 2 dies efectivament s'ajusta a una distribució gaussiana.

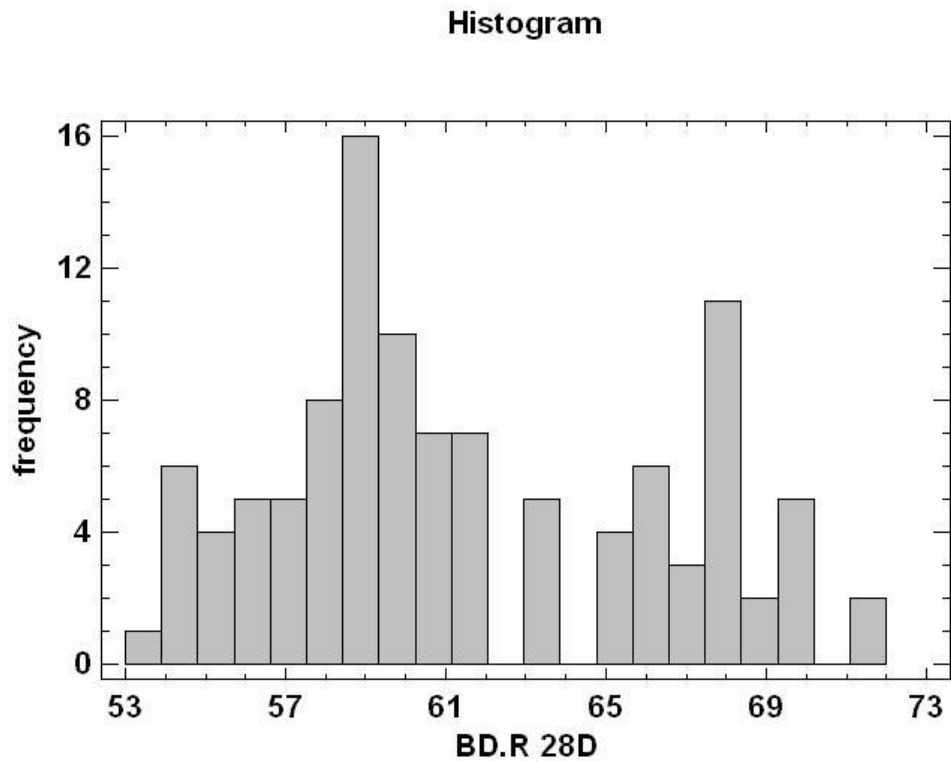
Figura 3. Histograma de les resistències (en MPa) a 7 dies.



Com es pot observar en la **Figura 5** la representació per als valors de resistència a la compressió a 7 dies efectivament també s'ajusta a una distribució gaussiana.

La representació de l'histograma per als valors de resistència a 7 dies mostra dos campanes de Gauss corresponents als dos grans grups o famílies utilitzades en la realització de l'estudi, els valors de resistència a 42,5 i 52,5 MPa.

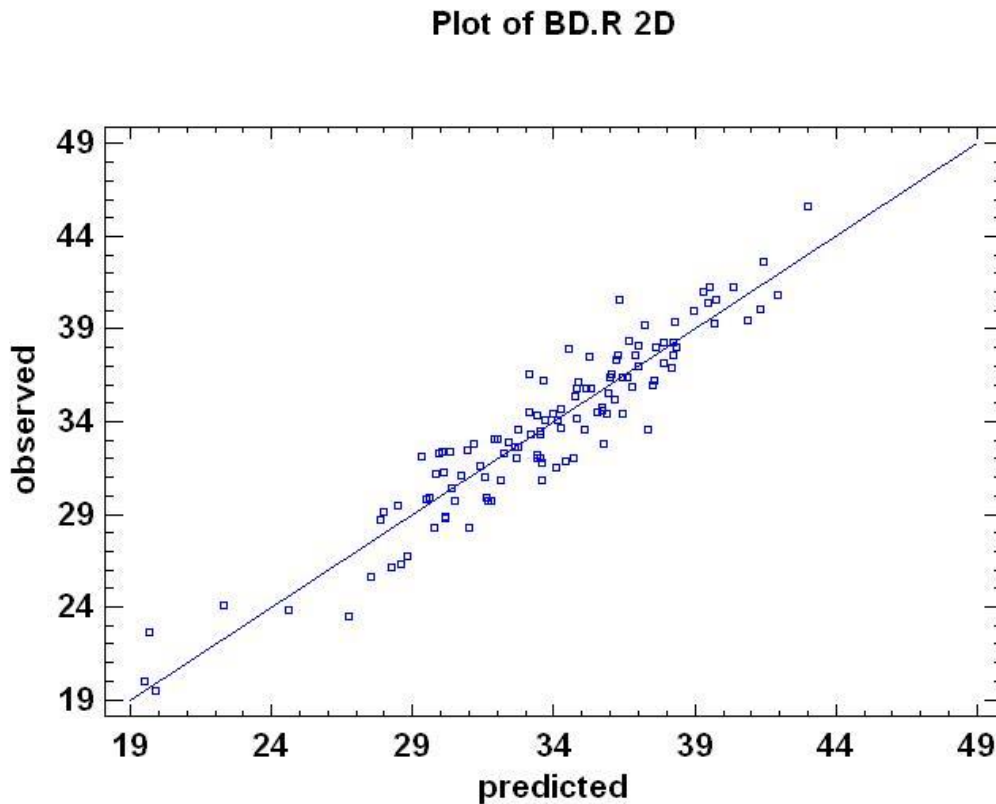
Figura 4. Histograma de les resistències (en MPa) a 28 dies.



Com es pot observar en la **Figura 6** la representació per als valors de resistència a la compressió a 28 dies efectivament també s'ajusta a una distribució gaussiana encara més desdoblada, corresponent a les dues famílies: 42,5 i 52,5 MPa.

S'ha realitzat un primer anàlisi multivariant per als valors de resistència a **2 dies** i el resultat obtingut introduint les 37 variables independents es mostra en la **Figura 7**.

Figura 5. Model de regressió a 2 dies.



$R^2= 99,7904$
RMSEP= 1,6781

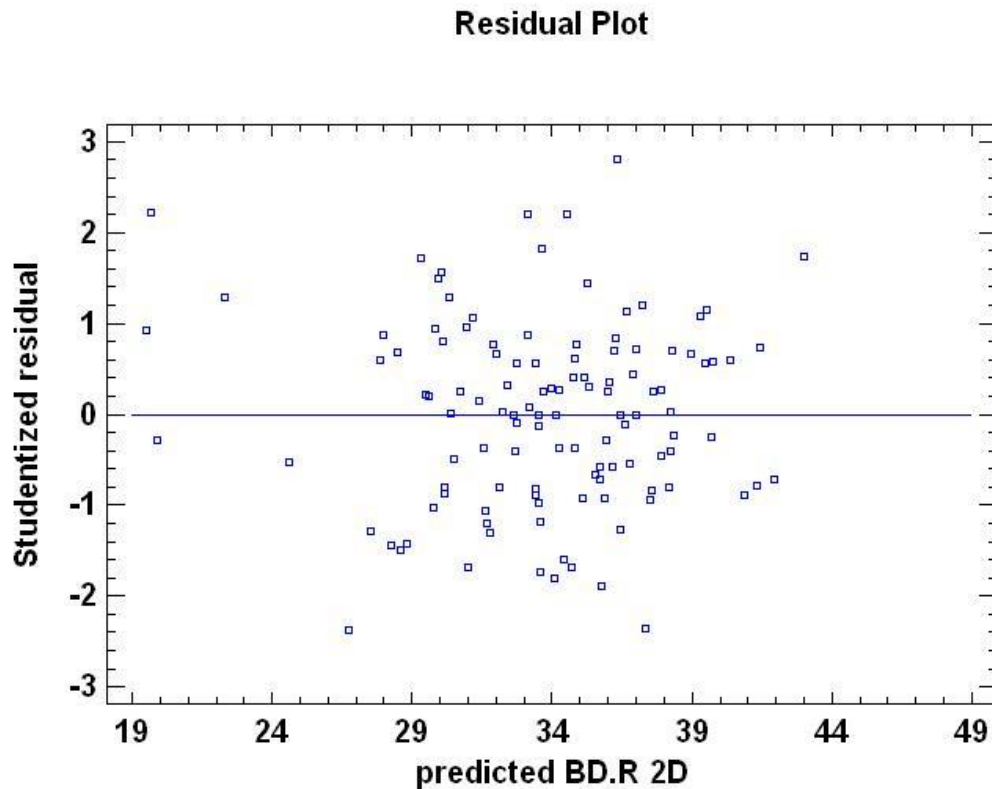
Com es pot apreciar en la **Figura 5** aquest valor implica que el model ajustat de regressió obtingut explica un 99,79% de la variabilitat en els valors de les resistències a compressió a 2 dies

L'error estàndard de estimació RMSEP és la desviació estàndard estimada dels residuals (les desviacions al voltant del model) i aquest valor s'utilitza per crear els límits de predicció per a noves observacions, i en aquest cas té un valor de 1,6781.

Es continua amb el tractament estadístic fins arribar a obtenir un model de regressió ajustat per mínims quadrats que depengui del mínim de variables per predir els valors de resistència desitjats.

Mitjançant l'anàlisi del resultat, i un cop valorats amb el departament de qualitat de Cemex, es procedeix a eliminar les variables que contenen un p-valor superior al 30% per tal, de reduir el nombre de variables i obtenir una equació el màxim de simple possible.

Figura 6. Gràfic de residuals per al model de regressió a 2 dies.



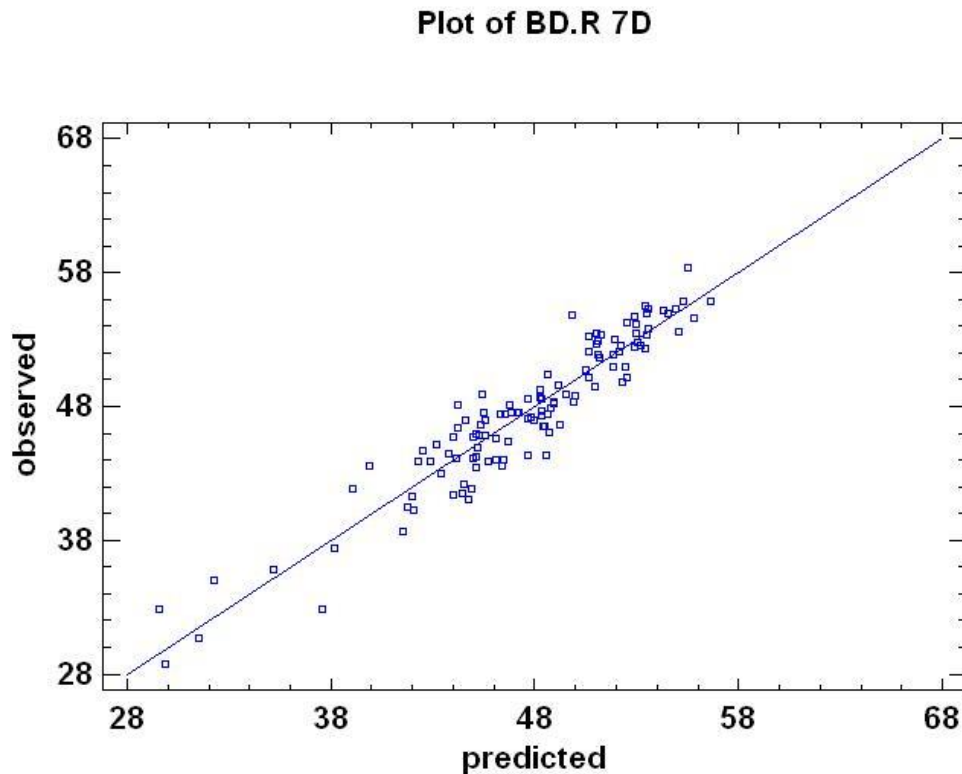
Es representen els residuals per a les dades de les mostres, en la **Figura 6** es mostren els residuals studentitzats en front als valors predits pel model per tal de detectar qualsevol tipus d'heteroscedasticitat en les dades.

L'heteroscedasticitat té lloc quan la variabilitat de les dades canvia segons la mitjana i pot fer necessària una transformació de les dades abans d'ajustar el model de regressió.

Tal i com es pot observar en la **Figura 6** la variabilitat no segueix tendències i per tant, el model de predicció calculat és vàlid.

De la mateixa forma es procedeix a calcular el model de regressió per als valors de resistència a **7 dies**.

Figura 7. Model de regressió a 7 dies.

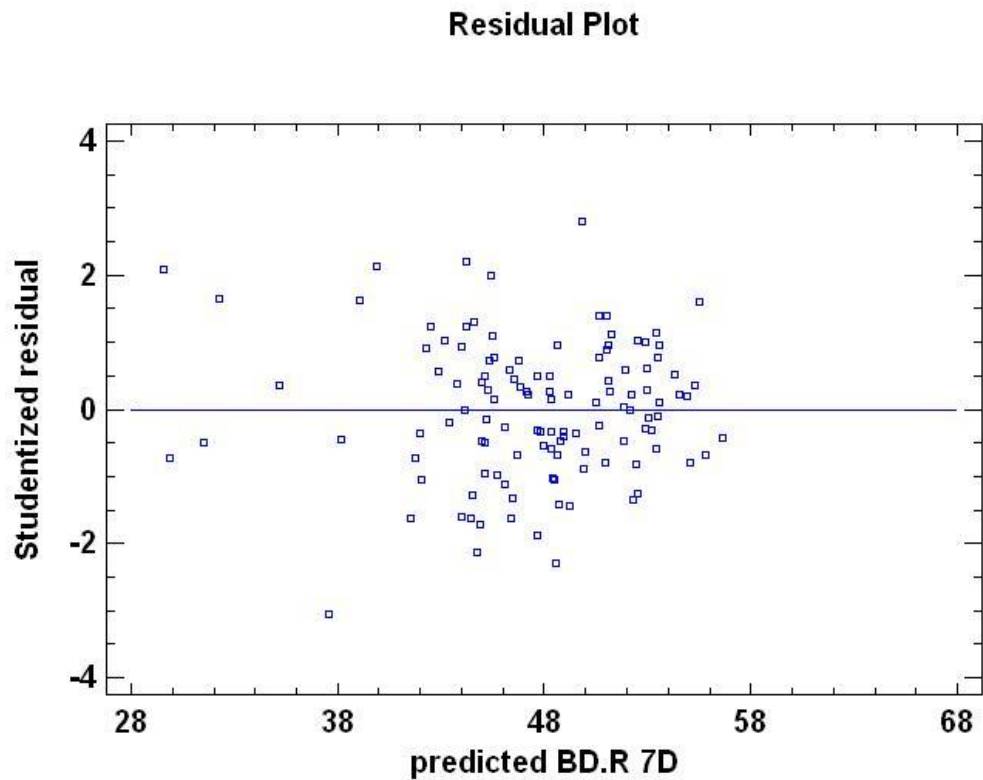


$R^2 = 99,8676$
RMSEP = 1,8259

Com es pot apreciar en la **Figura 7** aquest valor implica que el model ajustat de regressió obtingut explica un 99,87% de la variabilitat en els valors de les resistències a compressió a 7 dies

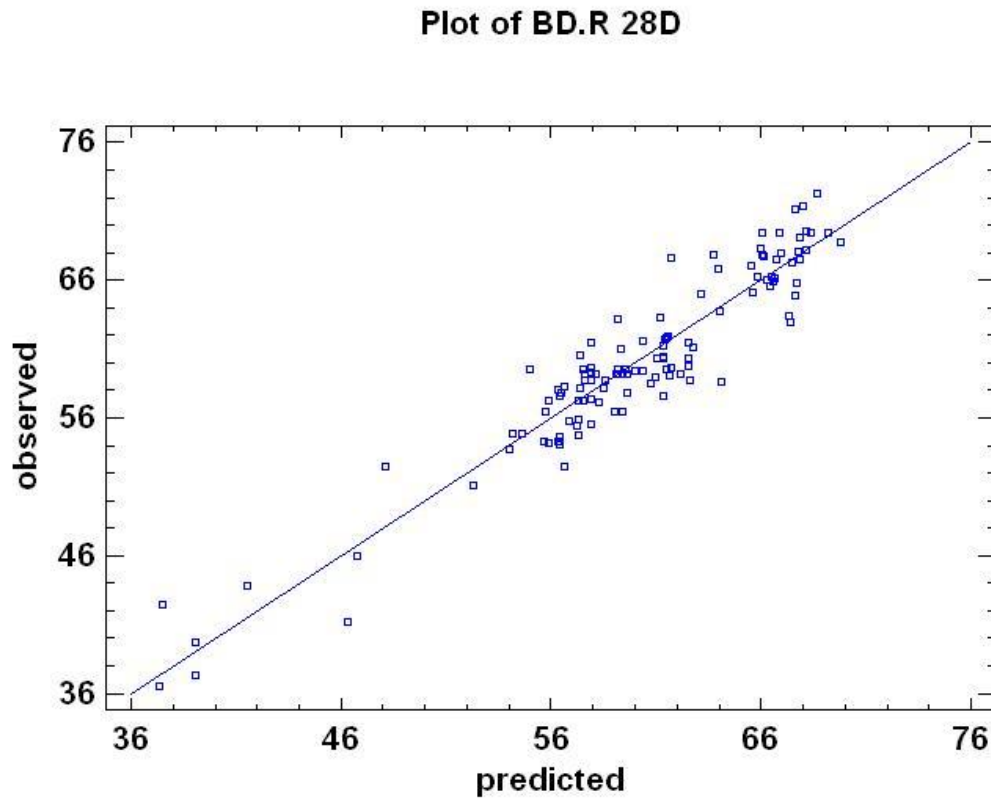
L'error estàndard de estimació RMSEP és la desviació estàndard estimada dels residuals (les desviacions al voltant del model) i aquest valor s'utilitza per crear els límits de predicció per a noves observacions, i en aquest cas té un valor de 1,8259.

Figura 8. Gràfic de residuals per al model de regressió a 7 dies.



Tal i com es pot observar en la **Figura 8** la variabilitat no segueix tendències i per tant, el model de predicció calculat per als valors de resistència a **7 dies** és vàlid.

Figura 9. Model de regressió a 28 dies.



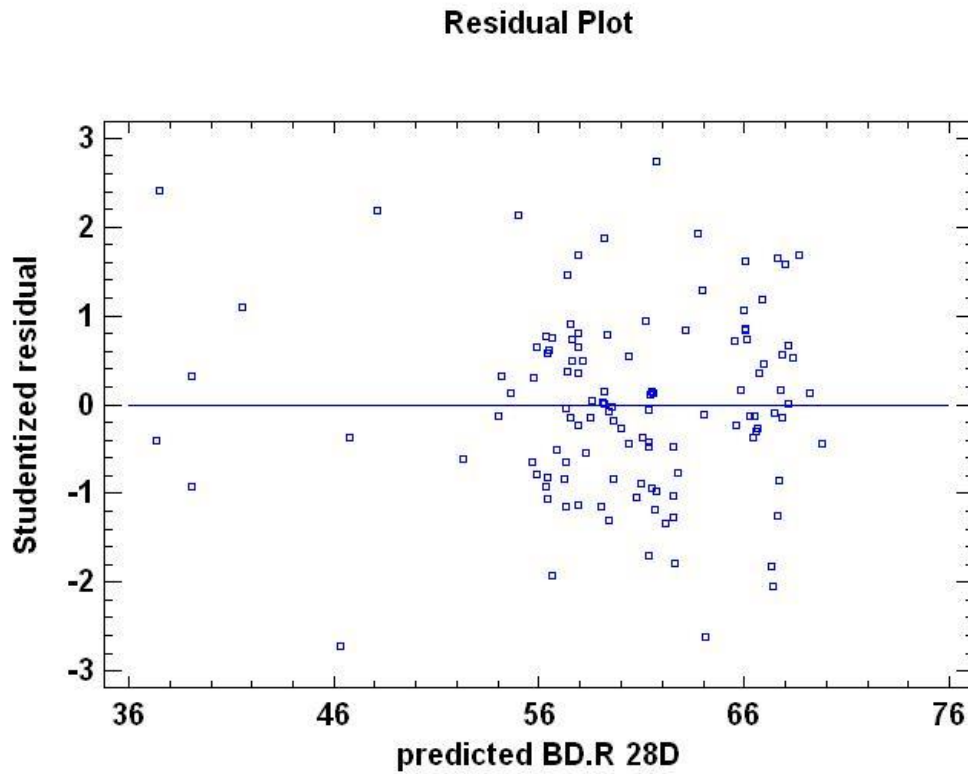
R²= 99,8717

RMSEP= 2,2335

Com es pot apreciar en la **Figura 9** aquest valor implica que el model ajustat de regressió obtingut explica un 99,87% de la variabilitat en els valors de les resistències a compressió a **28 dies**.

L'error estàndard de estimació RMSEP és la desviació estàndard estimada dels residuals (les desviacions al voltant del model) i aquest valor s'utilitza per crear els límits de predicció per a noves observacions, i en aquest cas té un valor de 2,2335.

Figura 10. Gràfic de residuals per al model de regressió a 28 dies.



Tal i com es pot observar en la **Figura 10** la variabilitat no segueix tendències i per tant, el model de predicció calculat per als valors de resistència a **28 dies** és vàlid.

13.1. Habilitat de predicció del model

Es procedeix a comprovar amb el conjunt test set l'habilitat de predicció del model.

Equació obtinguda del model de regressió a **2 dies**

$$\begin{aligned} R (2 \text{ dies}) = & -112,973 * Al_2O_3 - 0,0955433 * C_2S \text{ Bogue} + 1,2967 \\ & * C_2S \text{ Rietveld} - 17,5115 * C_3S \text{ Bogue} + 1,4715 \\ & * C_3S \text{ Rietveld} + 1,0552 * Calcita + 70,6744 * CaO \\ & - 72,5349 * CaO \text{ Lliure} + 1,91511 * CaOH - 30,8595 * Fe_2O_3 \\ & - 15,5055 * MF + 55,2565 * Na_2O - 0,803536 \\ & * P. C. - 0,415093 * R_{32}micres - 134,929 * SiO_2 + 5,43117 \\ & * SO_3 \end{aligned}$$

Equació obtinguda del model de regressió a **7 dies**

$$\begin{aligned} R (7 \text{ dies}) = & -0,180214 * C_2S \text{ Bogue} - 1,36946 * C_3S \text{ Bogue} + \\ & 0,267534 * C_3S \text{ Rietveld} - 3,66719 * C_4AF \text{ Bogue} + 6,06502 * CaO \\ & - 6,56261 * CaO \text{ Lliure} - 24,7325 * MF - 0,435489 \\ & * R_{32}micres - 9,80012 * SiO_2 + 6,37097 * SO_3 \end{aligned}$$

Equació obtinguda del model de regressió a **28 dies**

$$\begin{aligned} R (28 \text{ dies}) = & 1,02213 * C_2S \text{ Rietveld} + 0,989117 * C_3S \text{ Rietveld} \\ & - 0,903331 * C_4AF \text{ Bogue} - 13,8216 * K_2O - 0,610427 * PC \\ & - 0,566942 * R_{32}micres + 4,03181 * SO_3 \end{aligned}$$

14. Conclusions

Aquest treball de fi de grau pretenia buscar la correlació entre les resistències a compressió i les variables de control de la producció.

Efectivament s'ha trobat una clara correlació entre les variables objecte d'estudi i es pot concloure que un cop coneguts els valors dels paràmetres de control aquests es poden utilitzar per predir les prestacions de resistència del ciment fabricat.

Entre les variables analitzades, les més importants degut a la capacitat de manipulació i optimització durant el procés productiu en continu, és el Residu a 32 micres. Donat que es pot modular en funció de com va la producció. Fet que ens ressalta ja que hi es present en les tres equacions de predicció obtingudes amb el model multivariant.

Un cop realitzat l'anàlisi multivariant de les dades i obtingudes les tres equacions corresponents a les resistències a 2, 7 i 28 dies es corrobora amb el test set si l'habilitat de predicció es estadísticament òptima per ser utilitzada en la planta de fabricació de ciment per dur a terme el procés control *in situ*.

El percentatge d'habilitat de predicció de les mostres és:

Una possible millora de model consistiria en afegir el valor de les variables de procés no contemplades (com, per exemple, la temperatura de sortida del forn), per tal de veure si millora la predicció.

Una altra opció seria realitzar el model amb més mostres.

15. Bibliografia

- [1] Esteve, V., *El método de Rietveld*, Ed.: Publicacions de la Universita Jaume I, 2006.
- [2] Tobón, J., Restrepo, O., Restrepo, O. I., *Efectos de algunas adiciones minerales colombianas en la fabricación del clinker para cemento Portland I*. Dyna Medellín, 152, pp. 263-276, 2007
- [3] Bogue, R. H., *Industrial Engineering Chemistry*; Analytical Edition. 1929.
- [4] García, S.; Castañón, A. M.; Gómez-Fernández, F.; Guerrero, A. M., Estudio de las fases mineralógicas del Clinker en una cementera española utilizando el método Rietveld, *Dyna* **2012**, *173*, pp. 41-47.
- [5] Young, R. A.; *The Rietveld Method*; IUCr Monographs on crystallography, 1; Oxford Science Publications

[6]

Cognom, N. de l'autor 1; Cognom, N. de l'autor 2; etc. Títol del document en cursiva: subtítol, núm. d'edició; Col·lecció; Editorial: Lloc de publicació, any de publicació; núm. vol. pp.

→ Capítol de llibre o enciclopèdia

Cognom, N. de l'autor 1; Cognom, N. de l'autor 2; etc. Títol del capítol. In Títol del document en cursiva: subtítol, núm. d'edició; Editor 1, Editor 2, etc. Eds; Col·lecció; Editorial: Lloc de publicació, any de publicació; núm. vol. pp.

Article d'una revista

Cognom, N. de l'autor 1; Cognom, N. de l'autor 2; etc. Títol de l'article. Títol de la revista abreviat (veure annex per abreviatures) i en cursiva any en negreta, volum en cursiva, pàgines

16. Annexos

Annex 1

Figura 1. Producció de ciment mensual a Espanya del 2005 al 2014 (xifres en tones).

Evolució històrica mensual de la producció en Espanya
(Producció de ciment més exportacions de clinker)

(cifras en toneladas)

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
enero	3.445.857	3.853.234	4.196.126	3.722.314	1.921.588	1.643.504	1.801.723	1.456.479	1.286.089	1.292.548
febrero	3.740.768	4.149.486	4.249.460	4.252.351	2.428.527	1.855.870	2.007.154	1.584.815	1.320.936	1.561.615
marzo	4.203.552	4.755.965	5.122.791	4.274.423	2.737.863	2.197.159	2.214.228	1.719.068	1.386.706	1.880.783
abril	4.404.343	4.487.390	4.524.597	3.946.264	2.505.735	2.417.337	2.246.343	1.740.202	1.490.967	1.723.339
mayo	4.496.702	4.819.338	4.782.915	4.063.834	2.889.032	2.781.295	2.334.089	1.788.151	1.638.913	1.977.314
junio	4.559.553	4.832.075	4.938.917	3.608.431	2.759.864	2.723.044	2.113.318	1.862.644	1.741.970	1.656.949
julio	4.614.206	4.939.263	4.948.077	3.872.375	2.887.220	2.832.891	2.277.396	1.760.900	1.572.213	1.799.638
agosto	4.089.525	4.349.652	4.349.959	3.398.006	2.788.851	2.458.530	2.022.330	1.686.959	1.511.662	1.737.641
septiembre	4.328.781	4.471.642	4.433.869	3.282.202	2.638.141	2.293.622	1.881.919	1.652.858	1.519.396	1.579.717
octubre	4.377.704	4.619.431	4.561.297	3.395.167	2.726.753	2.490.415	1.963.767	1.619.419	1.396.826	1.808.284
noviembre	4.242.813	4.465.623	4.564.612	3.048.479	2.805.678	2.155.730	1.568.232	1.371.744	1.527.788	1.718.425
diciembre	3.843.269	4.305.171	4.047.825	2.204.957	1.771.083	1.676.677	1.393.358	1.223.065	1.301.151	1.383.253
Total	50.347.073	54.048.270	54.720.445	43.068.803	30.860.334	27.526.074	23.823.860	19.466.304	17.694.618	20.119.506

Fuente: Oficemen

Annex 2

Base de dades amb els resultats.