

Nuevo método para el análisis de la composición de los cementos portland con componentes secundarios

New method for analysis of portland cements with secondary components

F. GOMÀ

Laboratorio de Investigación Química de la Unidad de Construcción de la
ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE ARQUITECTURA DE BARCELONA

RESUMEN

Se describe un nuevo método para determinar la composición de las mezclas de cemento Portland con adiciones activas e identificar el tipo de adición.

Permite la clasificación de un cemento Portland o Portland con adiciones activas cualquiera que sea la adición y es especialmente indicado para discriminar el tipo de escoria cuando están presentes.

SUMMARY

We describe a new method for the determination of the composition of Portland cement mixtures with active additions and the identification of the type of addition.

This method enables us to classify a Portland cement or Portland with active additions, whatever this addition may be, and it is specially suitable for discriminating the type of slag when there are slags present.

1. INTRODUCCION

La presencia de adiciones activas en los cementos como componentes secundarios plantea la necesidad de disponer de métodos analíticos que sean capaces de resolver sus composiciones, tanto por lo que se refiere al control de calidad, como para el conocimiento necesario para su aplicación correcta en el tipo de hormigón que se desea obtener especialmente en casos de construcción en condiciones agresivas considerables.

Los métodos existentes en el momento presente, basados en disoluciones más o menos selectivas, son útiles para determinar cuantitativamente qué puede haber en una mezcla binaria con serias limitaciones en muchos casos y, en cualquiera de ellos, se ha de conocer previamente cuál es. La presencia de más componentes presenta aún mayores dificultades para su resolución.

1. INTRODUCTION

The presence of active additions in cements as secondary components raises the need for disposing of analytical methods which can solve their compositions, both regarding the control of their qualities and the knowledge needed to apply them correctly to the type of concrete which has to be obtained, specially when building is carried out under substantial aggressive conditions.

The methods existing nowadays, based on more or less selective dissolutions, are useful for determining, in a quantitative way, with strong limitations in many cases, the addition there may be in a binary mixture, but, in any case, it must be known in advance which one it is. The presence of mixture with more components raises serious difficulties to its being solved.

Las tentativas que se han hecho para obtener métodos rápidos para conocer, al menos cualitativamente, el tipo de cemento que se utiliza, no han dado resultados seguros hasta el momento presente y han sido desestimadas.

Es necesario, pues, hacer un estudio crítico de los antecedentes, esclarecer esta situación concreta y, ver si los conocimientos más recientes en la química analítica de los silicatos puede dar alguna alternativa de más alcance de las existentes en el momento presente, lo cual es el objetivo del presente trabajo.

2. ANTECEDENTES Y SU ESTUDIO CRÍTICO

De entre todos los métodos empleados para obtener una separación entre el clínker y una adición activa, solamente los basados en ataques selectivos en medio ácido o alcalino son realmente merecedores de interés.

Con respecto a la separación en medio ácido, nosotros hemos estudiado la disolución en ácidos débiles en disolución acuosa como la utilización del ácido monocloroacético (1), el ácido ascórbico, etc., y hemos obtenido buenos resultados con el ácido fosfórico al 10 % en agua y en frío el cual hemos aplicado por primera vez. Bajo estas circunstancias, hemos encontrado que este medio ataca considerablemente a la adición activa. Cuando la constante de ionización del ácido es del orden de 10^{-3} el clínker es completamente disuelto (nos referimos concretamente a los clíkeres que han sido clinkerizados a una temperatura suficientemente alta para que su cal libre no hubiera sido superior al 1,5 %) (2).

Por sustitución del agua por un medio alcohólico tal como el metanol y ácido salicílico, aplicado por primera vez para estos análisis por P. LUXAN (3), y la modificación de este procedimiento mediante la introducción de un ácido fuerte, tal como el ácido clorhídrico, ha conseguido una reducción considerable del residuo de los clíkeres pero no ha conseguido un ataque selectivo. Las interferencias del yeso, y del CaCO_3 nos obligan a aceptar "factores de corrección" prácticos para el cálculo los cuales varían según el tipo de adición.

Otra importante interferencia es la eventual presencia de escorias siderúrgicas las cuales son también solubles en este medio de ataque.

The attempts which have been made in order to obtain quick methods for knowing, at least in a qualitative way, the type of cement used, have not given sure results until now, therefore they have been rejected.

In this case, it is necessary to carry out a critical study of the background to clarify this specific situation and see whether the most recent knowledge of the analytical chemistry of the silicates can furnish some other further-reaching alternative than those existing at present. This is the aim of this work.

2. CRITICAL ASPECTS OF THE EXISTING METHODS

Of all the methods used to obtain a separation between the clinker and the active additions, only the ones based on selective attacks in an acid or alkaline medium are really worthy of interest:

As regards to the acid medium, we have studied the dissolutions in weak acids in an aqueous medium, such as the use of the monochloro-acetic acid (1), ascorbic acid, etc. and we have obtained good results with the 10 % PO_4H_3 in water when cold, which we have used for first time. Under these circumstances, we have found that the medium also attacks in a considerable degree the active addition.

When the ionization constant of the acid is of the order of 10^{-3} , the clinkers are completely solved. We refer to the clinkers which have been calcinated at a sufficiently high temperature so that its free CaO was not higher than 1,5 % (2).

Substituting the water by an alcoholic medium such as methanol and salicilic acid, applied for the first time to these analysis by P. LUXAN (3), and the modification of the previous procedure by means of the introduction of a strong acid, such as hydrochloric acid, has succeeded in reducing in a noticeable way the undissolved residue of the clinkers, but also attacks a considerable degree the active addition, and it not having become a selective attack. The interference of the gypsum and CaCO_3 oblige us to accept practical "correction factors".

Moreover, the most serious interference of this method is the eventual presence of siderurgical slags which are soluble into the attack medium.

Con referencia al medio alcalino de separación del clínker de las escorias siderúrgicas mediante el ataque por etilen-diamino-tetracético en presencia de trietanolamina a pH próximo a 11 (4) ha dado buenos resultados cuando las escorias son de tipo siderúrgico.

El ataque es casi selectivo aunque, con clíkeres bien clinkerizados, el residuo insoluble de los mismos que se obtiene es próximo al 1 %.

No conocemos aún el comportamiento de otros tipos de escorias, distintas de las siderúrgicas como son las de otros procesos metalúrgicos, en este medio de ataque. Escorias que, por otro lado, son cada vez más empleadas.

En nuestros trabajos experimentales sobre estas separaciones hemos visto cómo el carbonato de calcio deja notable cantidad de residuo en el tiempo usual de ataque y muy variable según el tipo de caliza; cómo el pH tiene una influencia notable en el residuo según el tipo de escoria. Hemos podido poner en evidencia que esta disolución de ataque disuelve notablemente cantidades importantes de puzolana volcánica, de materiales calizos y del orden de un 50 % en el caso de las cenizas volantes de tipo sulfo-cálcicas, etc.

En conclusión, estamos lejos aún de disponer de una disolución realmente selectiva para el análisis de los componentes de un cemento dado.

Los métodos basados en la determinación de los análisis químicos completos de la mezcla, "conociendo previamente los componentes", como el que K. KIRTSCHING (5) aplica al análisis del hormigón, no ha dado buenos resultado porque según nuestros criterios en análisis de silicatos expuestos en diferentes trabajos (6), (7) y (8), no se dispone aún de suficiente exactitud y precisión en muchos métodos de análisis y fundamentalmente en la determinación de la sílice especialmente por gravimetría clásica, el cual aún siendo indiscutiblemente, el mejor para esta determinación, tiene aún diferentes causas de error muy importantes que originan las llamadas segundas sílices y desviaciones considerables muy especialmente en ensayos de reproducibilidad.

La aplicación de nuestros trabajos citados en análisis químico cuantitativo de silicatos citados y nuestra idea del "análisis de las fracciones solubles" de estas mezclas nos han permitido encontrar un nuevo camino que exponemos a continuación.

As regards to the alkaline medium, the method used to separate the clinker from the slags by means of an ethylene-diamino-tetracetic attack in the presence of triethanolamine with a pH of nearly 11 (4) has given good results when the slags are of siderurgical origin.

The attack is nearly selective, even though with pure clinkers well clinkerized, the residue insoluble obtained reaches almost 1 %.

We still do not know which is the behaviour of other types of slags different from the siderurgical ones, such as those coming from other metallurgical processes, in this attack dissolution. Slags which are more and more used.

During our experimental works on these separations, we have noticed that the CaCO_3 leaves a great amount of residues within the usual attack period, as well as it varies depending on the type of calcareous; that the pH has a remarkable influence, depending on the type of slag, on the residue. We have been able to demonstrate that this attack dissolution solves above all remarkable quantities of volcanic pozzuolana, of calcareous materials and about 50 % in the case of the fly ashes of the sulfo-calcic type, etc.

In conclusion, we are still far from having a really selective dissolution for the analysis of the components of a given cement.

The methods based on the determination of the complete chemical analysis of the sample, knowing the components previously, such as the method applied by K. KIRTSCHIG (5) to the concrete analysis, have not given good results because, according to our criteria on the analysis of silicates exposed in different works (6), (7), (8), there is not enough exactness and accuracy in many methods of analysis and, above all, in the determination of the silica specially by conventional gravimetry, which, although being unquestionably the best for this determination, still has different error causes, very important, which are due to the aforementioned second silicas, and highly remarkable deviations specially in reproducibility test.

The application of our works in the chemical quantitative analysis of the aforementioned silicates and our idea of analysing the "soluble fractions of these mixtures" have enabled us to find a new way that we are explaining here.

3. POSIBILIDAD DE OTROS METODOS DERIVADA DE NUEVOS CONOCIMIENTOS EN ANALISIS DE SILICATOS

3.1. En la determinación cuantitativa de la sílice

El análisis de la sílice ha sido el más difícil de resolver desde el punto de vista analítico. Sus desviaciones estadísticas son aún las más altas de entre otros elementos y especialmente en ensayos de reproducibilidad.

El método gravimétrico clásico sigue siendo el más seguro para esta determinación y en él, la cantidad de sílice que pasa al filtrado de la extracción, es variable y hasta hace pocos años se desconocían las causas de su origen (6) (7).

El insuficiente grado de polimerización conseguido en la deshidratación de las sílicas; las temperaturas altas de las disoluciones de extracción y de lavado de las sílicas conjuntamente diluidos, son el origen de la sílice que queda soluble.

Esta sílice, según su grado de recuperación conseguido y según el método empleado, da lugar a aquellas grandes desviaciones aludidas y, además, la sílice solubilizada interfiere de forma importante en las determinaciones posteriores de los otros óxidos.

La resolución del método gravimétrico a la luz de estos trabajos que se citan ha dado como consecuencia el establecimiento de un nuevo método muy simplificado sin la necesidad de tener que recuperar las denominadas segundas sílicas, la reproducibilidad y exactitud del cual da valores seguros con diferencias inferiores a una décima en los resultados expresados en tanto por ciento.

Corregidas estas causas de error y con la utilización de los métodos de análisis químico por complejometría estudiados especialmente por nosotros, con las correcciones que exponemos resumidas en este trabajo y sin la presencia de la sílice residual explicada en la determinación de los otros óxidos, hemos conseguido una "reducción de las desviaciones" muy considerable, la cual nos ha permitido la realización del método que exponemos aquí.

Hemos tenido en cuenta el estado de homogeneización de las muestras según el método de la cápsula vibratoria descrito en (6) y en el que hay la forma de evaluar el grado de homogeneización conseguido.

3. POSSIBILITIES OF OTHER METHODS DERIVED FROM NEW DISCOVERIES AND DEVELOPMENTS AS REGARDS THE CHEMICAL ANALYSIS OF SILICATES

3.1. In the quantitative silica determination

The silica analysis has been the most difficult to solve from the analytical point of view. Its statistical deviations are, still, the highest among other elements and specially in reproducibility tests. The classical gravimetric method is still the most certain one for this kind of determination, and in the same the amount of silica which goes straight to the filter varies and, until a few years ago, the causes of its origine were unknown. (6) (7).

The insufficient polymerization degree obtained in the dehydration of the silicas; the high temperatures of the extraction and washing dissolutions together with their pH, which usually correspond to diluted acids, are the origine of the silica which remains soluble.

This silica, according to the recovery degree obtained for the same and to the method used, gives raise to those high deviations and, besides this, the solubilized silica interferes in an important way in the further determinations of the other oxides.

The resolution of the classical gravimetric method, in the light of these works which are mentioned here, has led to the establishment of a new method, very simplified, with which there is no need to recover the so-called second silicas. The accuracy and repeatability of the same gives sure values with differences of less than a tenth in the results given in percentage.

After correcting these error causes and using the methods of chemical analysis by complexometry which have been specially studied by us, as well as with the corrections we set summarized in this work, and without the presence of the residual silica mentioned in the determination of the other oxides, we have managed to obtain a highly remarkable reduction of the deviations, which has enabled us to develop the method we explain here.

We have taken into account the homogenization state of the samples according to the method of the vibrating dish described in (6) which explains how to evaluate the homogenization degree obtained.

En las muestras de aglomerantes, como son las que se tratan en estos análisis, hay que tener en cuenta que los resultados obtenidos los hemos de referir a la cantidad de materia fija con objeto de evitar sus variaciones a causa de las hidrataciones y carbonataciones constantes que tienen lugar en las manipulaciones de estos tipos de muestras especialmente cuando hemos de comparar la exactitud y reproducibilidad con tiempos distintos de envejecimiento.

La forma correcta de determinar la cantidad de materia fija es por calcinación a $950^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}$ para estas clases de materiales. En el trabajo citado (8) existe la información para otros tipos de sustancias así como los datos de los errores a que da lugar el no tener en cuenta este punto.

3.2. Del conocimiento de las curvas de solubilidad en disolución de ácido clorhídrico al 10 % en frío

En un trabajo nuestro anterior (9) habíamos estudiado la forma que tienen las curvas de solubilidad de las adiciones activas de diferentes tipos en esta disolución de ácido clorhídrico al 10 % y en frío, en función del tiempo.

Hemos estudiado, al mismo tiempo la cantidad de sílice soluble que pasa en esta misma disolución en función del tiempo de ataque.

El motivo de haber elegido esta disolución es porque en 15 minutos y en frío disuelve cuantitativamente el clínker de Portland y el yeso es decir, el cemento.

De esta forma, al menos uno de los componentes de la mezcla, se disuelve completamente.

Hemos propuesto el ataque en frío, porque así es más reproducible en función del tiempo fijado y porque el ataque de la adición es mucho más reducido.

De los resultados obtenidos en función de la concentración de ácido, de la temperatura y del grado de finura de la muestra, se deduce que es posible obtener resultados reproducibles en un intervalo de tiempo de 15 a 30 minutos donde las curvas son prácticamente planas, con pendientes próximas a cero, cuando la muestra tiene una distribución granulométrica uniformemente repartida y el tamaño máximo no sobrepasa las $63\text{ }\mu\text{m}$ (10).

En estas condiciones, los ácidos silícicos que

As to the agglomerating samples, such as those treated in these analysis, it must be taken into account that the results obtained have to be referred to the amount of fixed material in order to avoid their variations due to the constant hydrations and carbonations taking place when handling these types of samples, specially when we have to compare the accuracy of the results obtained with different ageing times.

The right way to carry out the determination of the fixed material is by means of calcination at $950^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}$ C for this type of material. The aforementioned work (8) includes information for other types of substances, as well as the data corresponding to the errors incurred in when not taking this point into account.

3.2. About the knowledge of the solubility curves in dissolution of 10 % hydrochlorhydric acid when cold

In one of our previous works (9), we had studied the shape of the solubility curves of active additions belonging to different types in this dissolution of 10 % chlorhydric acid and when cold depending on the time.

At the same time, we have studied the amount of soluble silica going through in this same dissolution depending on the attack time.

The reason why we have chosen this dissolution is that it solves, within 15 minutes and when cold, the Portland clinker and the gypsum, that is, the cement.

At least, in this way, one of the components of the mixture is completely solved.

We have proposed the attack when cold, because in this way it is more reproducible depending on a fixed time and also because the attack of the addition is much more reduced.

From the results obtained, depending on the strength of the acid, on the reaction time, on the temperature and on the degree of fineness of the sample it is inferred that it is possible to obtain reproducible results whithin a time delay of 15 to 30 minutes where the curves are nearly flat, with gradients close to zero when the sample has a uniformly distributed granulometry and the maximum size does not exceed $63\text{ }\mu\text{m}$ (10).

Under these conditios the silicic acids which pass to the dissolution have a low polymerization degree and the insoluble gels

pasan a la disolución tienen un bajo grado de polimerización y no se producen prácticamente geles insolubles. Esto da la posibilidad de disponer de un método para obtener residuos insolubles más rápido (que el tradicional hecho en caliente en el cual la temperatura polimeriza a los ácidos silílicos dando lugar a geles insolubles que hay que eliminar con un tratamiento en medio alcalino fuerte), más reproducible y en el cual el ataque de la adición es mucho más bajo.

Por estas razones proponemos, en el trabajo citado (10), este residuo por primera vez.

3.3. Del conocimiento de la composición de las adiciones activas

Los tipos de adiciones activas empleadas en los cementos con componentes secundarios son numerosos. Básicamente son: escorias siderúrgicas, escorias metalúrgicas, rocas de tipo ácido, rocas volcánicas, lavas, cenizas volantes, sílico-cálcicas y sulfo-cálcicas... etc. Sus composiciones químicas de óxidos son diferentes y las composiciones químicas de sus fracciones solubles, en las condiciones indicadas, son "suficientemente diferentes" para que permitan su identificación.

En una determinada zona geográfica de consumo de cementos, las adiciones activas son relativamente pocas y es posible su identificación como veremos.

El cemento Portland, sin componentes secundarios, es completamente soluble y por tanto la composición de su fracción soluble "coincide" con su composición química de óxidos.

Los diferentes cementos Portland tienen hoy una composición química muy próxima si consideramos sus óxidos mayoritarios SiO_2 , CaO , R_2O_3 (siendo R_2O_3 la suma de los óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$).

El desarrollo tecnológico de la clinkerización y las exigencias técnicas y energéticas de los actuales crudos de Portland, seguidas a través de sus curvas de clinkerabilidad (2), han hecho que sus composiciones sean cada vez más generalizadas y, en consecuencia, más próximas.

El fundamento se apoya, en el conocimiento de las composiciones químicas en sus óxidos mayoritarios SiO_2 , CaO , y $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, de las fracciones solubles, es decir, de la cantidad de la muestra que se disuelve en el medio de la disolución citada, cuando se refieren los resultados a la cantidad de muestra que se ha disuelto en tanto por ciento y no a la cantidad total de muestra.

do not practically appear. This gives the possibility of disposing of a method suitable for obtaining insoluble residues which is quicker (than the traditional one carried out in warm condition, in which the temperature polymerizes the silicic acids resulting in the presence of insoluble gels which have to be eliminated with a treatment in a strong alkaline medium), more reproducible and in which the attack of the addition is much lower and weaker.

For all these reasons, we shall propose, in the aforementioned work (10), this residue for the first time.

3.3. About the knowledge of the composition of the soluble fraction of active additions

The types of active additions used in the cements with secondary components are numerous. They are basically: siderurgical slags, metallurgical slags, rocks of acid type, volcanic rocks, lavas, silico-calcic and sulpho-calcic fly ashes, etc. Their chemical compositions of oxides are different and the chemical compositions of their soluble fraction, under the mentioned conditions, are "different enough" to enable their identification.

In a certain geographical cement consumption area, the active additions are quite scant, therefore, their identification is possible, as we shall see.

The portland cement, without secondary components, is completely soluble and therefore the composition of its soluble fraction "coincides" with its chemical composition of oxides.

The different Portland cements have, at present, a very similar chemical composition, if we consider their main oxides: SiO_2 , CaO , R_2O_3 (R_2O_3 being the sum of the oxides $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$).

The technological development of the clinkerization and the technical and energetic requirements of the present Portland raw mixed, followed by means of the clinkerability curves (4), have caused that their composition are closely connected with each other.

The method is based on the knowledge of the chemical compositions of the main oxides: SiO_2 , CaO , $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ of the soluble fraction, that is, of the proportion of the sample which is solved into the medium of aforementioned attack dissolution, when the results are referred to the proportion of the

Una representación gráfica de los valores de estas composiciones de la fracción soluble, para los diferentes tipos de adiciones estudiadas, es conveniente para facilitar la visión del procedimiento y la expresamos en el apartado n.º 6.

4. DESCRIPCION DEL METODO DE ANALISIS DE LAS FRACCIONES SOLUBLES EN ACIDO CLORHIDRICO AL 10 % EN FRIO

Unos 20 g de muestra representativa, desferrizada y homogeneizada en cápsula vibratoria, según el método descrito en (6), es tamizada por una malla de 63 μm de luz, el residuo es reducido a un tamaño máximo de partícula de 63 μm por molienda suave, (manual o en molino), en iguales tiempos de cinco minutos intermitentemente con tamizado intermedio para separar las fracciones finas que se van produciendo de tamaño inferior a las 63 μm , hasta la reducción integral de la granulometría de la muestra.

Conseguida así la reducción, se homogeneiza la muestra nuevamente por el mismo sistema anteriormente indicado y se procede a la deshidratación de la misma a la temperatura de 110° C hasta peso constante.

Se toma una cantidad de muestra tal que dé del orden de un gramo de fracción soluble (entre un gramo para los cementos puros y 2 a 3 g para los cementos con adiciones poco solubles).

4.1. Forma de conducir el ataque

La muestra pesada es colocada dentro de un vaso pequeño para ser desleída en 3 o 4 ml de agua destilada deshaciendo cualquier grumo mediante una varilla de vidrio aplanaada en el extremo.

El producto así “desleído”, se vierte con la ayuda de una mínima cantidad de agua (10 ml) y muy lentamente (*en un tiempo no inferior a un minuto*) dentro de una masa de 130 ml de ácido clorhídrico al 10 % en frío (temperatura inferior a 20° C) en un dispositivo como el de la figura 1 durante 15 minutos con agitación.

Filtramos seguidamente por un filtro de textura media y lavamos con agua fría hasta la eliminación del ión calcio.

El residuo insoluble que queda en el filtro lavado, se incinera a baja temperatura y se calcina a la temperatura de 950° C \pm 10° C para determinar su porcentaje.

sample which is solved in percentage, and not (referred) to the total mass of the original sample.

The graphical representation of the values is appropriate for making it easier to see and understand the procedure better and it is explained in section n.º 5.

4. DESCRIPTION OF THE METHOD OF ANALYSIS OF THE SOLUBLE FRACTIONS IN 10 % HYDROCHLORIC ACID WHEN COLD

About 20 g. of representative sample, deferrized and homogenized in a vibratory basin, according to the method described in (6), are sieved through a 63 μm span mesh, the residue is reduced to a maximum particle size of 63 μm by means of a light milling process (by hand or in a mill), within equal times of five minutes, intermittently, with intermediate sieving in order to separate the fine fractions which are being obtained whose size is smaller than 63 μm , until the total reduction of the sample granulometry.

Once the reduction has been obtained in the way described above, the sample is homogenized again using the same aforementioned method and it is dehydrated at a temperature of 110° C until constant weight.

We take a quantity of the dry sample such that it gives about one gramme of soluble fraction. (Between 1 g. for pure cements and about 2 to 3 g. for cements with dissoluble or almost dissoluble additions.

4.1. How to carry out the attack

The weighed sample is placed into a small dish, to be made thin into 3 or 4 ml of distilled water, at the same time breaking up any agglomeration of particles by means of a flat glass rod.

The product so “made thin” is poured, with the help of the minimum possible amount of water (10 ml) and very slowly (within a period not shorter than 1 minute) into a mass of 130 ml of 10 % hydrochloric acid when cold $T < 20^\circ \text{C}$ in a device like the one shown by figure no. 1 during 15 minutes with stirring.

It is filtered with a medium cloth filter and washed with cold water until the calcium ion is eliminated.

The dissoluble washed residue remaining on the filter is incinerated at a low temperature and calcined at the temperature of 950° \pm 10° C to and determine its percentage gravimetrically.

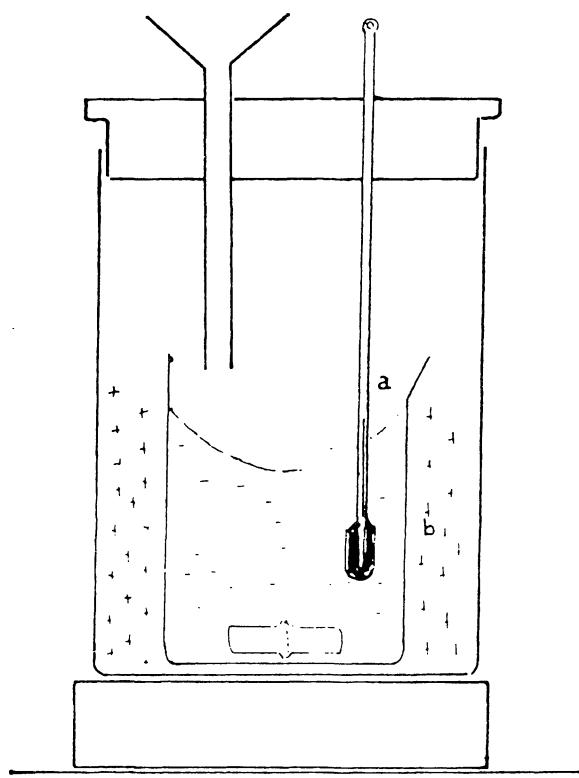


Fig. 1

Reactor empleado para el ataque de las muestras.

- a) Vaso de reacción.
- b) Cámara para mezcla frigorífica para temperaturas bajas.

Reactor used for carrying out the attacks.

- a) Reaction beaker.
- b) Chamber for the cooling mixture when the test temperature is low.

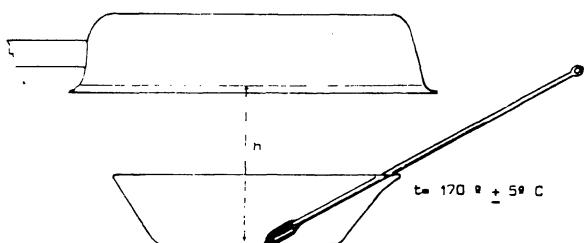


Fig. 2

4.2. Determinación de la sílice soluble

El líquido filtrado obtenido, con sus aguas de lavado, se dispone dentro de una cápsula de porcelana de unos 250 ml de capacidad y evaporamos su contenido a sequedad bajo calor epirradiado de tal forma que la altura del fondo de la cápsula al foco de calor sea tal que produzca una temperatura de 170° C en un termómetro situado en el fondo de la cápsula en seco (detalle en la figura 2).

La evaporación la realizamos dentro de una vitrina a la que no llegue polvo hasta conseguir la completa sequedad. Añadimos, entonces, unos 20 ml de ácido clorhídrico concentrado, deshacemos los grumos que puedan haberse formado con una varilla, y volvemos a evaporar a sequedad completa. Cuando se ha conseguido el estado seco, prolongamos todavía la deshidratación durante 30 minutos.

Después dejamos enfriar hasta que la temperatura descienda por debajo de los 100° C y añadimos 30 ml de anhídrido acético y seguimos nuevamente la evaporación bajo el calor epirradiado. Cuando se ha evaporado completamente prolongamos la deshidratación durante 30 minutos y dejamos enfriar la cápsula hasta la temperatura ambiente.

4.2. Determination of the soluble silica

The liquid obtained filtered with its washing waters is poured out into a porcelain dish of about 250 ml of capacity and it is evaporated by dryness under epiradiated heat in such a way that the height from the bottom of the dish to the heat focus is such as to produce a temperature of material must be 170° ± 10° C in a thermometre placed at the bottom of the dish in dry condition (detail of figure no. 2).

The evaporation is effected in a dustproof glass box and we leave it until a complete dryness is obtained. Then we add to it about 20 ml of concentrated hydrochloric acid and evaporated it again until having dryness. When we have reached the dry state, the dehydration is still continued for 30 minutes.

After this period has ellapsed, we leave it to cool until the temperature gets under 100° C and then we add to it about 30 ml of acetic anhydride and we continue again with its evaporation under the epiradiated heat. When it is completely evaporated we prolong the dehydration for 30 minutes and we leave the dish get cool until it reaches the room temperature.

La sílice así preparada está completamente polimerizada y es prácticamente insoluble en una disolución “fría” de ácido clorhídrico (1 : 1). Introducimos en la cápsula 25 ml de ácido clorhídrico (1 : 1) frío y dejamos en digestión durante unos 20 minutos, procurando desmenuzar las partículas gruesas con una varilla de vidrio con la punta aplastada, y filtramos por un filtro de textura media y lavamos con agua fría hasta la eliminación del ion Cl⁻.

El filtro con la sílice es calcinado dentro de un crisol de platino a una temperatura de 1.200° C durante 40 minutos. Se retira el crisol de la mufla y se introduce dentro de un desecador que contiene ácido sulfúrico concentrado o perclorato magnésico. Justo después de 7 a 8 minutos, el crisol, si es de platino, está ya frío para proceder a su pesada “inmediatamente” en la balanza.

La sílice que ha pasado a la disolución en estas condiciones es una cantidad mínima y constante de 1 mg (8) que se puede tener en cuenta y no es necesario recuperar.

Las sílices obtenidas de estos ataques son muy puras y no hace falta proceder a la determinación de su pureza por ataque con ácidos fluorhídrico y sulfúrico, a no ser que hayan adiciones que contienen hierro en cantidad importante. Esto se ve por el color de la sílice después de su calcinación. En este caso no queda blanca hace falta, entonces, obtener su valor exacto.

4.3. Determinación del contenido de los óxidos CaO, Fe₂O₃ y Al₂O₃ de la fracción soluble

El filtrado de la extracción de la sílice —cuando proviene de nuestro método aquí descrito no es necesario determinar segundas sílices— se afora a 250 ml. Se toman tres partes aliquotas: 25 ml para la determinación de calcio, y 50 ml para las determinaciones de Fe y de Al respectivamente, por los métodos complejometríticos que describimos en nuestro procedimiento de análisis para silicatos cuantitativo.

En él se han seleccionado los métodos para cada determinación que conducen a resultados exactos y seguros, cuando se tienen en cuenta algunas condiciones generales y particulares que de forma esquemática se describen a continuación en avance de su publicación, en un trabajo en preparación sobre el análisis de silicatos, además de las recomendaciones usuales para el trabajo de análisis en este campo (11).

The silica prepared in this way is completely polymerized and is practically insoluble in a “cold” solution of hydrochloric acid with a concentration of (1 : 1). We add about 25 ml of hydrochlorhydric acid (1 : 1) to the dish and we leave it in digestion for about 20 minutes, squashing the thick silica particles with a flat point rod and we filter the mixture through a white band filter which has already been described here and we wash with cold water until the chloride ion is eliminated.

The filter with the silica is calcinated in a platinum crucible, at a temperature of 1,200° C during forty minutes. We take it out from the muffle and introduce it into a dessicator which contains concentrated sulfuric acid or magnesium perchlorate. Just after 7 or 8 minutes, the crucible, if it is platinum, is already cold to weigh it “immediately” on the balance.

The silica which passes to the solution under these conditions is a “minimum and constant” quantity of < 1 mg (8) which can be taken into account and it is not necessary to recover it.

The siliconas obtenidas de estos ataques son muy puras y no hace falta determinar su pureza con los ácidos fluorhídrico y sulfúrico, a no ser que haya adiciones que contienen hierro en cantidad importante. Esto se ve por el color de la sílice después de su calcinación. En este caso no queda blanca hace falta, entonces, obtener su valor exacto.

4.3. Determination of the contents of the oxides CaO, Fe₂O₃ Al₂O₃ of the soluble fraction

The silica extraction filtering —when it comes from our method, which is described here, it is not necessary to determine second siliconas— is gauged at 250 ml. We take three aliquot parts: 25 ml for the calcium determination and 50 ml for the Fe and Al determinations respectively, using the complexometric methods described in our quantitative analysing process for silicates.

In the same, we have selected the methods suitable for each determination which lead to exact and sure results, when taking into account some general and specific conditions which are described hereafter in a schematic way, before publishing them in a report on silicate analysis which is being prepared now, besides the usual recommendations for the analysing work in this field (11).

4.3.1. Condiciones generales según el método del autor

- Métodos complexométricos manuales y con virajes visuales (otros procedimientos espectrofotocolorimétricos o semi-automáticos no son más exactos).
- Molaridad de E.D.T.A. = $0,05 \pm 0,01$ valorada frente a Zn R.A. en lentejas.
- Agua destilada y comprobada la ausencia de iones especialmente del CO_2 .
- Utilización de los indicadores colorantes en estado sólido y puros.
- Disolución de NaOH al 10 % exenta de CO_2 por lavado previo. NaOH R.A.
- Oxidación previa del Fe II a Fe III con H_2O_2 y eliminación del exceso de oxidante por ebullición en todas las determinaciones.

4.3.2. Condiciones particulares

- CaO: determinación complexométrica con E.D.T.A. a pH 13 empleando NaOH exenta de CO_2 ; indicador H.H.S.N.N. (2-hidroxi-1-(2-hidroxi-4-sulfo-1-naftil-azo)-3-naftoico).
- ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$): es especialmente indicado el método complexométrico por E.D.T.A. en exceso y retrovaloración con disolución de aluminio III a pH regulado por $\text{AcH}-\text{AcNH}_4$ en presencia de E.D.T.A.-Cu estequiométrico frente a indicador 1-(2piridil-azo)2naftol en disolución alcohólica reciente. La molaridad de las disoluciones deben de ser próximas a 0,05. El punto final de la reacción corresponde al “primer cambio” perceptible”.

En las recetas usuales, para esta determinación por retrotitulación, se toma como punto final de la reacción el cambio de color al rojo cereza el cual no es correcto porque en este momento, ha reaccionado el Cu^{++} desplazado. La valoración debe hacerse en ebullición constante y el volumen final inferior a 70 ml.

4.3.3. Molaridad de las disoluciones de valoración de E.D.T.A. y de Al^{+++}

- La disolución de complexona es valorada contra una disolución de Zinc metal, reactivo análisis en forma de lentejas. 1,5 g determinados a cuarta cifra, son disueltos

4.3.1. General Conditions, according to the method developed by the author

- *Compleximetric methods with E.D.T.A., manual and visual colour changes (other spectrophotocolorimetric or halfautomatic procedures are not more accurate).*
- *E.D.T.A. molarity = $0,05 \pm 0,01$ evaluated as opposed to Zn°-A.R. (pellets).*
- *Distilled water and after verifying the absence of ions, specially of CO_2 .*
- *Use of the colorant indicators in solid state and pure.*
- *Dissolution of 10 % NaOH free from CO_2 for the previous washing. NaOH A.R.*
- *Previous oxidation of FeII, FeIII with H_2O_2 and elimination of the oxidant excess by boiling for all the determinations.*

4.3.2. Particular Conditions

- *CaO: Compleximetric determination with E.D.T.A. at pH 13, using NaOH free from CO_2 ; indicator H.H.S.N.N. (2-Hydroxid-1-(2-hydroxid-4-sulpho-1-naphthyl-azo)-3-naphtoic acid).*
- *($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$): the complexometric method by E.D.T.A. in excess, and back -titration with aluminium III dissolution at a regulated pH: $\text{AcH}-\text{AcNH}_4$ in the presence of E.D.T.A.-Cu and with indicator 1-(2 pyridyl-azo)2-naphthol in a recent dissolution in ethylic alcohol is specially appropriated.*

The molarity of the evaluation dissolutions has to be nearly of 0,05 M. The final point corresponds to the “first” perceptible colour change.

Titration must always be carried out at a constant temperature, not lower than the boiling point and, in the usual formulae in back titration, the colour change to cherry red is considered as the final reaction point, although “it is not correct” because, in this moment, the shifted Cu^{++} has reacted. The volum at the end must be less than 70 ml.

- *Fe_2O_3 : complexometric determination with E.D.T.A. at a pH regulated by glycine (*), previous oxidation of Fe II to Fe III and with a supho-salicilic acid as indicator.*

(*) Amino acetic acid.

en caliente con 15 ml de una disolución de ácido clorhídrico al 10 % con 30 ml de agua destilada, hasta el ataque completo. Se deja enfriar y se afora a 500 ml en un matraz aforado, la cual constituye la disolución para contrastar la disolución de E.D.T.A. frente a negro de eriocromo T a un pH de 10,1 estabilizado con una disolución reguladora NH₄OH-CINH₄.

A partir de la disolución de E.D.T.A. se valora la disolución de Al⁺⁺⁺ frente al indicador 1-(2-piridil-azo)-2-naftol y con E.D.T.A.-Cu estequiométrico en las mismas condiciones del método indicado.

- La disolución de Al⁺⁺⁺ se prepara por disolución de 1,4 g de aluminio de cinta de metal reactivo para análisis en 30 ml de ácido clorhídrico 2 : 1 en caliente y en presencia de unas gotas de cloruro mercúrico al 2 %. Se diluye a unos 800 ml y se ajusta el pH entre 2,0 y 2,2 con hidróxido amónico diluido 4N. Se filtra y se afora a 1.000 ml.

5. PROCEDIMIENTO GRAFICO PARA LA IDENTIFICACION DE LOS MATERIALES PRESENTES

Hemos diseñado una representación gráfica de las composiciones de las fracciones solubles habiendo reducido a 100 % el contenido de sus cuatro componentes solubles: SiO₂ + CaO + R₂O₃, (siendo R₂O₃ = Al₂O₃ + Fe₂O₃).

Este camino hace posible identificar la naturaleza y el origen de la adición que compone la mezcla y determinar el contenido de la misma con suficiente precisión en muchos de los casos.

Para ello se representa el punto de composición ternaria sobre un diagrama ternario compuesto por un triángulo equilátero en el cual el vértice superior corresponde al 100 % de SiO₂, el vértice inferior corresponde al 100 % de óxido de CaO, y el vértice inferior derecho a la suma de R₂O₃ tal y como se muestra en la figura 3.

El análisis de la fracción soluble de una mezcla binaria da una localización del punto de su representación en el diagrama ternario SiO₂, CaO, R₂O₃, el cual cae necesariamente en la linea de "composición (clínker + yeso)" → a la de la "composición de la adición". Precisamente la adición que compone la mezcla.

La dirección de esta línea nos muestra el área

4.3.3. Determination of the molarity of the dissolutions E.D.T.A. and Al⁺⁺⁺

The dissolution of complexe III is evaluated againts a dissolution of Zn metal, lentille-shaped analytical reagent. 1,5 g. of Zn, determined at a fourth figure, are warm solved with a dissolution of 15 ml of 10 % chorhídric acid with 30 ml of distilled water until the complete attack.

It is let to get cold and it is gauged at 500 ml into a contrasted flask, it is the dissolution needed for evaluating the complexone dissolution as opposed to an erio-chrome T black at pH of 10,1 stabilized with a regulating dissolution NH₄OH-CINH₄.

On the base of E.D.T.A. dissolution, we evaluate the aluminium dissolution with 1-(2 pyridyl-azo)-2-naphtol as indicator, in the presence of stoichiometric E.D.T.A.-Cu, under the same conditions of the aforementioned method.

The aluminium dissolution is prepared by dissolving 1,4 g of aluminium, reagent band aluminium for analysis, in 30 ml of hydrochloric acid (2 : 1) in warm conditions and in the presence of some drops of 2 % mercuric chloride. It is diluted at about 800 ml and the pH is adjusted between 2,0 and 2,2 with diluted ammonium hydroxide 4N. It is filtered and gauged at 1.000 ml.

5. GRAPHICAL PROCEDURE DESIGNED TO IDENTIFY THE MATERIALS PRESENT

We have designed a graphical representation of these compositions of the soluble fraction, having added up to 100 % the content of the four soluble components oxides: SiO₂ + CaO + R₂O₃, (R₂O₃ being = Al₂O₃ + Fe₂O₃). This way makes it possible to identify the nature and the origine of the addition which composes the mixture and determine the content of the same with sufficient accuracy, in most of the cases.

We represent the ternary composition point on a ternary diagan composed of an equilateral triangle in which the highest vertex corresponds to 100 % of SiO₂, the lowest left-hand vertex corresponds to 100 % of CaO, and the lowest right-hand vertex to 100 % of R₂O₃, as the one shown by figure 3.

The analysis of the soluble fraction of a binary mixture gives a location point for its representation on the ternary diagram

de la composición de la fracción soluble de la adición presente.

La proporcionalidad de las distancias del punto de composición de la mezcla a los extremos del segmento, los cuales representan las composiciones de las fracciones solubles de los componentes de la mezcla, hacen referencia a estas composiciones y no a las composiciones químicas de toda la muestra.

La relación de proporcionalidad con relación a las composiciones integrales de las muestras sigue, como es lógico, una función diferente de la que corresponde a la de las fracciones solubles.

No obstante, hemos comprobado que es más práctico y exacto, proceder al cálculo de la mezcla binaria, a partir de los residuos insolubles de la mezcla y de sus componentes mediante un simple sistema de ecuaciones, cuando el residuo de la adición sea superior a 10 % aproximadamente.

SiO_2 , CaO , R_2O_3 , which is necessarily found in the composition line: from composition of (clinker + gypsum) → to composition of addition. Precisely the addition that composes the mixture.

The direction of this line shows the area of the composition of the soluble fraction of the composing addition.

The proportionality of the distance to the composition point of the mixture at the ends of the segment, which represent the compositions of the soluble fractions of the components, refers to these compositions, and not, to the chemical compositions of the whole sample. The proportionality ratio to the integral compositions of the samples, as it is logical, is a different function.

However, we have seen that it is more practical and accurate to carry out the calculation of the binary mixture, starting directly from the insoluble residues of the

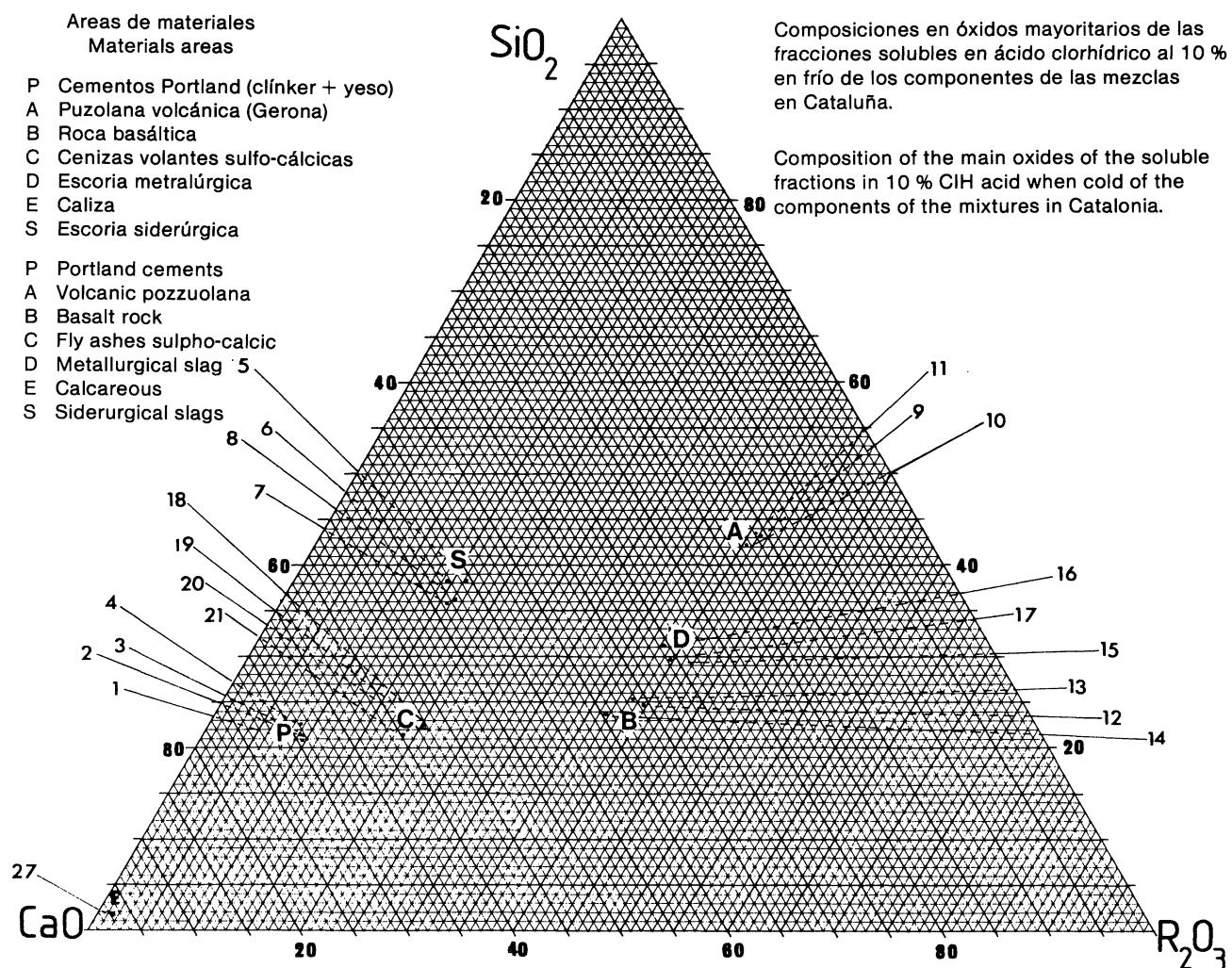


Fig. 3

Cuando la adición tenga un residuo bajo próximo al valor del residuo del cemento, no es posible resolver el cálculo por los valores de los resíduos. Entonces los valores de sus fracciones solubles son muy próximos a las composiciones químicas totales y pueden calcularse directamente por cálculo gráfico según las relaciones usuales para el diagrama ternario.

Este es el caso de interés cuando una escoria siderúrgica está presente. En nuestro Laboratorio utilizamos un diagrama triangular 500 mm de altura con objeto de obtener una buena precisión para la lectura de mm.

Se obtiene así un sistema gráfico en el cual cada composición ternaria tiene una correspondencia bi-unívoca en función de sus tres componentes mayoritarios, o bien, dicho en otros palabras, cada punto representa una única relación ternaria o "Módulos Ternarios" de los tres componentes.

6. DETERMINACIONES EXPERIMENTALES

Incluimos aquí algunos resultados obtenidos en nuestro Laboratorio con muestras de cemento y adiciones activas procedentes de Cataluña.

Todas estas muestras han sido preparadas empleando el procedimiento de homogeneización descrito anteriormente de la cápsula vibratoria.

mixture and of their components by means of a simple equation system, when the addition residue is higher than 10 % approximately.

When the addition has a low residue, similar to the value of the cement residue, it is not possible to calculate it using the values of the residues.

Then, the values of their soluble fractions are very similar to the total chemical compositions and can be calculated directly by a graphical ratios for the ternary diagram.

That is the interesting case when the siderurgical slag is present. In our Laboratory, we use a triangular diagram 500 mm high, in order to obtain a good accuracy when reading the mm.

By this way, we obtain a graphic system in which each ternary composition has a "biunivocal correspondence" depending on the three main components, or else, said with other words, each point represents a unique ternary ratio or "Ternary Modules" of the three components.

6. EXPERIMENTAL DETERMINATIONS

We are including hereafter some of the results obtained in our laboratory with cement and active additions samples of a known composition coming from Catalonia.

TABLA I

Cementos sin adición	R.I. en CIH 10 % en frío	% óxidos solubles referidos a fracción soluble				Número referencia en el diagrama
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
A	0,4	19,5	64,3	5,4	3,3	1
B	0,3	20,0	64,2	4,7	3,5	2
C	0,5	19,6	63,8	5,1	3,5	3
D	0,6	20,7	62,5	5,7	2,1	4

TABLE I

Cements without addition	Insoluble residue In CIH 10 % cold	Soluble oxides referred to soluble fraction of the sample %				Reference on the diagram
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
A	0,4	19,5	64,3	5,4	3,3	1
B	0,3	20,0	64,2	4,7	3,5	2
C	0,5	19,6	63,8	5,1	3,5	3
D	0,6	20,7	62,5	5,7	2,1	4

En la Tabla I exponemos las composiciones de las fracciones solubles de diferentes cementos Portland en la disolución de ácido clorhídrico 10 % en frío.

Las muestras han sido preparadas y homogeneizadas con clíkeres de distintos orígenes y yeso de alta pureza, sin adiciones.

En la Tabla II exponemos las composiciones de las fracciones solubles, en la misma

All these samples have been prepared using the homogenizing procedure of the vibrating dish which has been noted previously.

In the following Table I we show the composition of the soluble fractions corresponding to different Portland cements in the dissolution of 10 % hydrochloric acid when cold.

In the next Table II are given the compositions

TABLA II

Muestras distintas	Tipo de de adición	% R.I. en ClH 10 % en frío	% Oxidos solubles referidos a su fracción soluble				N.º referencia en diagrama
			SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
1	Escoria Siderúrgica	1,3	33,3	39,8	12,9	1,2	5
2		0,9	33,1	40,7	12,1	0,6	6
3		1,0	33,0	44,6	13,2	1,7	7
4		0,7	33,8	44,0	14,9	1,0	8
5	Puzolana Volcánica	69,0	33,1	11,4	16,0	15,1	9
6		63,4	34,9	14,9	19,0	14,2	10
7		66,7	33,6	12,2	17,3	13,8	11
8	Roca basalto	82,4	11,8	16,5	15,8	3,1	12
9		82,1	12,0	17,1	14,7	3,6	13
10		81,4	12,3	20,4	14,0	5,1	14
11	Escoria Metalúrgica	81,6	19,8	20,8	20,9	5,9	15
12		81,9	20,1	20,2	19,4	5,2	16
13		82,5	18,5	19,3	19,4	5,5	17
14	Cenizas volantes Sulfo-cálcicas	46,6	19,6	57,3	15,8	4,6	18
15		48,0	20,8	52,8	14,5	4,2	19
16		47,1	21,0	54,3	14,9	4,3	20
17		46,0	20,5	57,0	15,0	4,3	21
18	Caliza	1,1	1,2	54,9	0,52	0,35	27

TABLA II

Different samples of same material	Characteristics of additions	% insoluble residue in ClH 10 % cold	Soluble oxides referred to soluble fraction of the sample %				Reference n.º on the diagram
			SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
1	Siderurgical Slag	1,3	33,3	39,8	12,9	1,2	5
2		0,9	33,1	40,7	12,1	0,6	6
3		1,0	33,0	44,6	13,2	1,7	7
4		0,7	33,8	44,0	14,9	1,0	8
5	Puzzuolana Of Girona Catalonia	69,0	33,1	11,4	16,0	15,1	9
6		63,4	34,9	14,9	19,0	14,2	10
7		66,7	33,6	12,2	17,3	13,8	11
8	Basalt rock	82,4	11,8	16,5	15,8	3,1	12
9		82,1	12,0	17,1	14,7	3,6	13
10		81,4	12,3	20,4	14,0	5,1	14
11	Metallurgical slag	81,6	19,8	20,8	20,9	5,9	15
12		81,9	20,1	20,2	19,4	5,2	16
13		82,5	18,5	19,3	19,4	5,5	17
14	Sulpho-calcic Fly ashes	46,6	19,6	57,3	15,8	4,6	18
15		48,0	20,8	52,8	14,5	4,2	19
16		47,1	21,0	54,3	14,9	4,3	20
17		46,0	20,5	57,0	15,0	4,3	21
18	Calcareous	1,1	1,2	54,9	0,52	0,35	27

disolución y condiciones, de las adiciones activas tipo.

El tamaño granulométrico máximo para todas las muestras ha sido inferior a $< 63 \mu\text{m}$ y la fracción inferior a $< 10 \mu\text{m}$ ha sido constante alrededor del 5 % controlado por microscopía.

Se han preparado muestras con conocidas proporciones de cemento 1 con la adición activa estudiada. Estas han sido homogeneizadas y analizadas por este método y han tenido las mismas condiciones granulométricas.

En la Tabla III se muestran los resultados obtenidos en estas mezclas.

of the soluble fractions in the same dissolution and conditions of typical active additions from Catalonia.

Its maximum granulometric size has been $< 63 \mu\text{m}$ and the fraction $< 10 \mu\text{m}$ was constant near to 5 % for all samples controlled by microscopy.

We prepared samples with known proportions of cement-1 with the active additions studied. They have been homogenized and analysed with this method and have been the same granulometric conditions.

In the next Table III there are the results obtained in this mixtures.

TABLA III

Muestra	% Composición; n.º referencia en diagrama	Oxidos solubles referidos a la cantidad de fracción de la muestra				Residuo insoluble en CIH 10 % en frío	N.º refe- rencia en dia- grama	Propor- ciones encon- tradas %	Tipo de adición
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃				
1	80 cemento-1 20 adición-20	18,8	62,3	6,4	3,5	10,0	22	79,4 20,6	Cenizas sulfo-cálcicas
2	80 cemento-1 20 adición-14	18,1	52,4	7,5	5,4	16,2	23	80,5 19,5	Roca basáltica
3	60 cemento-1 40 adición-10	25,7	44,3	9,2	9,5	26,4	24	58,3 41,7	Puzolana volcánica
4	90 cemento-1 10 adición-6	20,9	58,3	6,1	3,0	0,46	25	12,2 87,8 (*)	Escoria siderúrgica
5	30 cemento-1 70 adición-15	19,7	33,9	16,2	5,1	56,9	26	30,4 69,6	Escoria metalúrgica

(*) Cálculo gráfico; a = 5,7 mm; b = 41,4 mm.

TABLE III

Samples n.º	% composition and reference on diagram	Soluble oxides referred to soluble fraction of the sample %				% insol- uble re- sidue in CIH 10 % cold	Referen- ce n.º on diagram	% pro- portions found in analysis	Characteristic of aditions
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃				
1	80 cement-1 20 addition-20	18,8	62,3	6,4	3,5	10,0	22	79,4 20,6	Sulpho-calcic fly ashes
2	80 cement-1 20 addition-14	18,1	52,4	7,5	5,4	16,2	23	80,5 19,5	Basalt rock
3	60 cement-1 40 addition-10	25,7	44,3	9,2	9,5	26,4	24	58,3 41,7	Pozzuolana Girona
4	90 cement-1 10 addition-6	20,9	58,3	6,1	3,0	0,46	25	12,2 87,8 (*)	Siderurgical slag
5	30 cement-1 70 addition-15	19,7	33,9	16,2	5,1	56,9	26	30,4 69,6	Metallurgical slag

(*) Graphical calculation; segment point mixture → point slag 41,4 mm; segment point mixture → point cement 5,7 mm.

7. CARACTERISTICAS DEL METODO Y APLICACIONES DE INTERES

Este método es especialmente indicado cuando el residuo insoluble de la muestra es bajo. Tal es el caso de la presencia de escorias solubles en la disolución de ácido clorhídrico al 10 %.

Se aplica a las mezclas de cemento Portland con adiciones tanto más indicado y preciso cuando más soluble sea la adición.

La observación experimental de los resultados, verificados en el diagrama establecido, nos da los siguientes datos para los cementos y adiciones en nuestra área:

1. Todos los cementos Portland sin adición de diferentes procedencias dan una estrecha área de situación reducida siendo el punto P de la figura 3 el que podemos considerar como centro equidistante. Este punto es útil, técnicamente, cuando no es conocido el cemento empleado.
2. Los diferentes tipos de adiciones estudiadas dan unas áreas de situación en el diagrama suficientemente aisladas entre sí, para poder ser identificadas holgadamente.
3. Una posibilidad de especial interés de este método que proponemos, es la de poder conocer con seguridad si una mezcla, mortero, u hormigón tiene o no adición o componentes secundarios, ya que la composición de su fracción soluble, en nuestras condiciones de ataque, cae dentro del área de los cementos Portland cuando no la tiene.

Un efecto de compensación puede ser especulado, pero en este caso, unas sencillas determinaciones complementarias revelan la presencia simultánea de calizas y escorias siderúrgicas.

La aplicación más conveniente e importante es para las mezclas que contienen escorias siderúrgicas, metalúrgicas u otros materiales, que son solubles en todos los medios en que también lo son los clíkeres y, por tanto, representan una seria interferencia para todos aquellos métodos como hemos visto en la exposición crítica de los antecedentes.

Cuando no se conoce o no se dispone de la muestra de la adición y esta es escoria, es especialmente útil el procedimiento anteriormente citado (4) mediante el ataque a pH 11,5 por etilén-diamino-tetra-acético en presencia de trietanolamina para separar la

7. CHARACTERISTICS OF THE METHOD AND APPLICATIONS WHICH CAN BE OF INTEREST

This method is specially suitable when the insoluble residue of the sample or of the addition is low as it is the case when there are soluble slags in the dissolution of 10 % hydrochloric acid.

It is applied to the Portland cement mixtures with additions, and the more soluble the addition is, the more accurate it is.

The experimental observation of the results obtained and verified on the drawn diagram gives us, in relation to the cements of our area, the following data:

1. *All Portland cements without addition from different origins give a narrow location area, very limited, point P (figure 3) being the one which can be considered as the equidistant centre. This point is useful, technically, when the type of cement used is not known.*
2. *The different types of additions studied give location areas on the diagram that are sufficiently isolated to be able to be identified very easily.*
3. *A specially interesting possibility offered by this method we propose, is that of being able to know with certainty whether a mixture, mortar or concrete has or has not any addition of secondary components. The composition of its soluble fraction, under our attack conditions, falls within the area of the Portland cement for Portland cements without additions.*

The possibility of a compensation effect could be speculated about but, in this case, some simple complementary determinations show the simultaneous presence of calcareous or siderurgical slags.

Its most suitable and important application is for mixtures that contain slags and other materials that are soluble into all mediums into which clinkers are also soluble, and, therefore, they are a serious interference for all of them, as we have seen in the critical explanation of the background.

When the sample of the addition is not known or is not available, and it is slag, the procedure already mentioned in this work (4), is especially interesting here. Based on the attack at pH 11.5 by means of ethylene-diamino-tetracetic in the presence of triethanolamine, is specially usefull for

adicción del cemento, aplicado a 5 a 10 g de muestra para aislar previamente una cantidad suficiente de escoria para determinar la composición de su fracción soluble y situar su composición en el diagrama ternario.

La situación del punto de composición puede determinar la naturaleza de la adición para su estudio.

Cuando la población de puntos de composición de las fracciones solubles de una determinada adición presenta una zona demasiado amplia es igualmente conveniente aislarla por este procedimiento indicado y determinar sobre el residuo la composición de su fracción soluble.

Cuando en las mezclas hay cantidades sensibles de caliza, es conveniente descontar la cantidad de CaO, que estequiométricamente corresponde a la cantidad de CO₂, determinada por la diferencia de peso que experimenta la muestra al ser calcinada desde las temperaturas de 650°C a 950°C, habiendo conseguido una buena estabilización de temperatura y determinados sus valores hasta la constancia de peso en un crisol preferentemente de platino.

Si la cantidad de caliza es elevada, se considera como una adición, cuya área cae en el punto E del diagrama de la figura 3.

Se aplica especialmente a las fracciones granulométricas inferiores a las 100 µm extraídas de hormigones frescos según el procedimiento descrito en (9).

Cuando en los áridos finos de estos hormigones, existe caliza y no tienen adición alguna de otro tipo, el punto de composición de su fracción soluble cae en la línea EP del diagrama.

Cuando los finos no tienen caliza y están integrados por cuarzo, sin otra adición, el punto de composición se sitúa dentro de la zona de los cementos Portland puros.

Creemos que este aspecto, de poder comprobar la ausencia de adiciones, puede ser un criterio de interés para los grupos de trabajo en las comisiones de normas.

En los casos estudiados en que se conocen o se dispone de los materiales que componen la mezcla, y cuando ésta sea binaria, los errores están comprendidos dentro de una variación de ± 1,5 % en la composición centesimal.

Cuando no se dispone de estos materiales, los

separating the addition from the cement applied to about 5 to 10 grammes of sample, for isolating previously a sufficient amount of slags, for determining the composition of their soluble fraction and locate it on the ternary diagram.

The situation of its composition point on the diagram, by previous reduction of their granulometric size, makes it possible to know and determine the kind of addition.

When all composition points corresponding to the soluble fractions of a certain addition are scattered in a too wide zone, it is also convenient to isolate it by means of this same procedure and to determine on the isolated material the composition of its soluble fraction.

When there are, in the mixtures, considerable quantities of calcareous CO₂-CaO, it is necessary to deduct the quantity of CaO which stoichiometrically corresponds to the quantity of CO₂ determined by the difference in weight that the sample undergoes by calcination from temperatures ranging between 650°C and 950°C, which are reached thanks to a good stabilization, and determining their values until getting a controlled weight constant, preferably in a platinum crucible.

If the quantity of calcareous is high, it is considered as an addition, whose area falls on point E on the diagram of figure 3.

It is applied, above all, to the fractions lower than 100 µm obtained from the fresh concretes according to the procedure described in (9).

When there is even calcareous in the aggregates of these concretes and there are no additions of any type, the composition point of the soluble fractions falls on the E-P line on the diagram.

When the fine ones do not have calcareous and they are made up of quartz, the composition is located within the zone of the pure Portland cements: P.

For all the reasons exposed, this method seems to be able to verify the absence of additions and could be an interesting criterion for the teams working within the rules committees.

In the cases we have studied, in which we know or have the materials which make up the mixture, and when this is a binary one, the errors range within ± 1.5 % in the percentage composition.

errores aumentan en proporción a las áreas de las respectivas poblaciones estadísticas de las composiciones de los materiales. Gráficamente se puede evaluar el orden del error y, en función de él, la posibilidad de empleo del método.

En el diagrama de la figura 4, se describen los puntos de composición encontrados correspondientes a las muestras ensayadas.

Cuando no se dispone de las muestras aisladas de los componentes de la mezcla, para obtener buenos resultados, los *laboratorios de control deben hacer un seguimiento previo de las variaciones de la composición química de las fracciones solubles, de cada uno de los tipos de los materiales de adición que se tienen en una determinada área de consumo.*

La dispersión de la población estadística de los puntos obtenidos para una determinada adición, nos revela gráficamente, si es posible obtener buenos resultados e incluso la

When these materials are not available, the errors increase in proportion to the areas of the corresponding statistical population. The error order can be evaluated graphically and, depending on the same, the applicability of the method can also be evaluated in the same way.

The diagram shown by figure 4, describes the composition points found during our researches.

When we do not have the isolated samples of the mixture components available, if the control laboratories want to obtain good results, it is necessary that they carry out a previous tracking of the variations of the chemical composition of the soluble fractions for each of the types of addition materials which can be found, in a certain consumption area.

The dispersion of the statistical population of points obtained by a certain addition shows us, graphically, whether it is possible to obtain

Puntos de composición de las fracciones solubles de las muestras ensayadas expuestas en la tabla III.

Composition points of the soluble fractions in the tested samples showed in the table III.

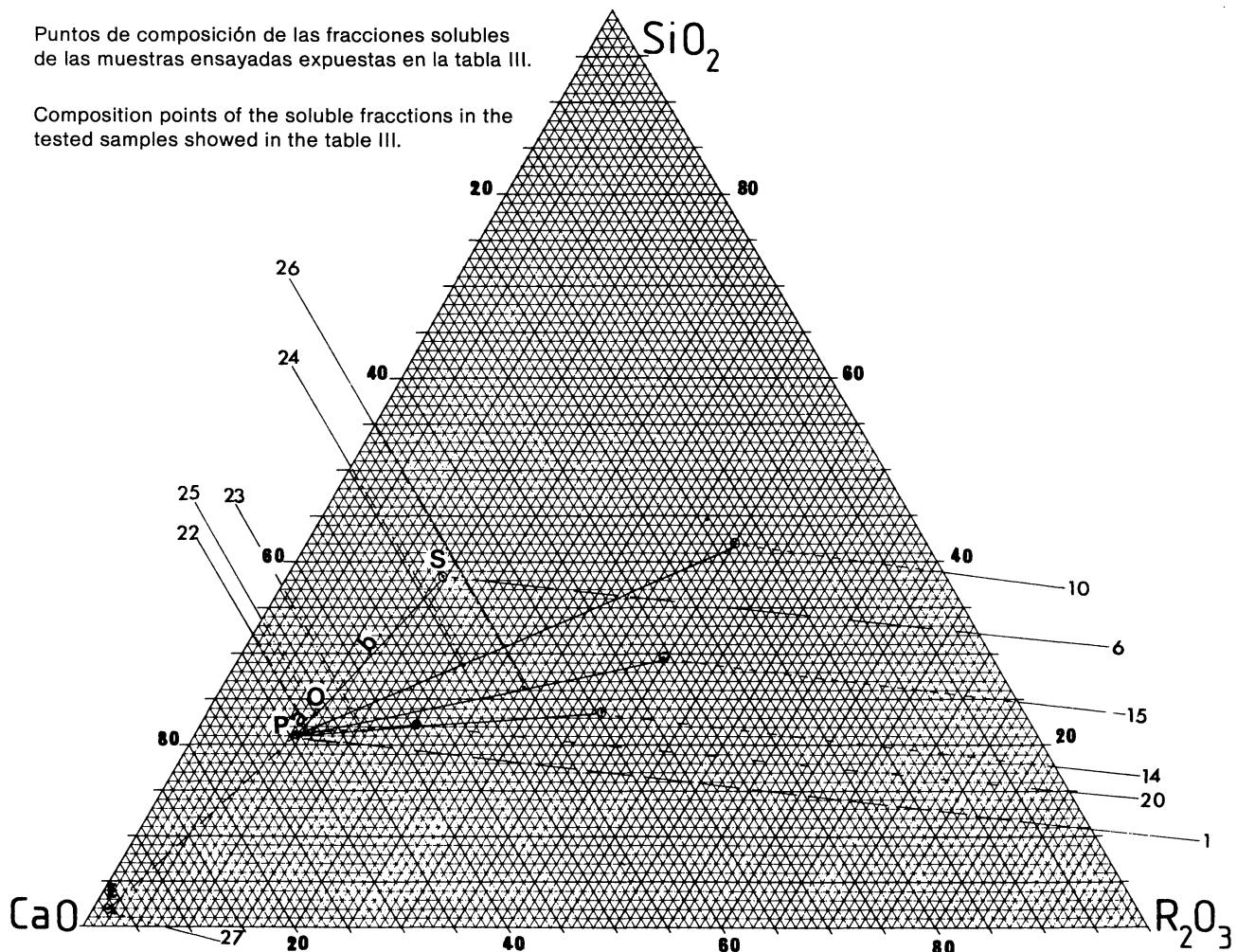


Fig. 4

desviación que se puede esperar en función de la amplitud de su área.

Estas áreas se pueden desplazar en función del tiempo según la naturaleza de un determinado tipo de adición.

8. CONCLUSIONES

Hemos visto como estamos aún muy lejos de tener métodos de extracción de un elevado grado de selectividad para separar los cementos (clíker + yeso) de los diferentes e inagotables tipos de adición.

Los métodos que se basan en estas separaciones no dan suficiente información acerca de la propia adición y es difícil, en consecuencia, conocer "a priori" cuál es el método más indicado para resolver el caso.

Esta situación dificulta la diagnosis y el conocimiento previo de la durabilidad de un determinado material, o bien, si es o no adecuado a unas determinadas condiciones prescritas.

Hemos tratado de dar un método de tipo general el cual creemos permite abordar el estudio de materiales aglomerantes y da información más amplia del tipo de adición que compone la mezcla o el criterio para asegurar su ausencia.

Con la aplicación de los resultados de nuestras investigaciones en el análisis químico de silicatos, creemos haber encontrado un camino de amplia aplicación que hace más fácil el estudio y el conocimiento de los nuevos tipos de aglomerantes hidráulicos.

good results and even the deviation we can expect depending on their area.

We must have in account that these areas can vary depending on the time and according to the nature of a certain type of addition.

8. CONCLUSIONS

We have seen that we are still very far from having extraction methods with a high selectivity degree for separating cements (clinker + gypsum) from the different and inexhaustible addition types.

The methods based on these separations do not give enough information about the addition itself and, therefore, it is difficult to know in advance which is the most suitable method for solving the case.

This situation hinders the diagnosis and the previous knowledge of the durability of a specific material, or makes it difficult to know whether it is suitable or not to certain specific described conditions.

We have tried to give a method of a general type which makes it possible to undertake the study of the agglomerating materials and furnishes fuller information on the type of addition which makes up the sample.

With the application of the results of our researches on the chemical analysis of the silicates, we think that we have found a way which can be widely applied and which makes it easier to study and know the new types of hydraulic agglomerates.

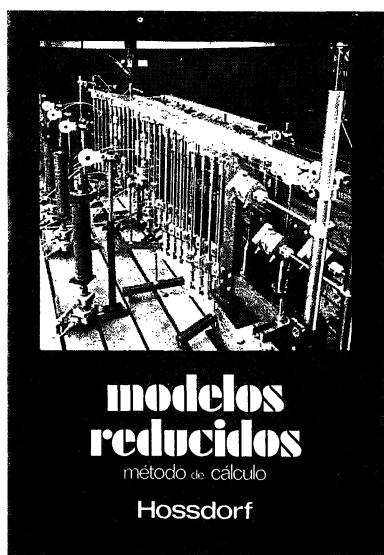
BIBLIOGRAFIA

- (1) G. BABACHEV M. PETROVA: "Chemical analysis of gypsum-cement pozzolana binder" Tsement 1978, (7), 16.
- (2) F. GOMA: "Generalized clinkerbility function". 7.^o Congrès International de la chimie des Ciments. Vol. III-67-72. 1980 - PARIS.
- (3) M.^a P. LUXAN: "Método de valoración cualitativo de las adiciones de tipo silíceo presentes en el cemento" -Monografía n.^o 369 I.E.T.C.C. 1982— MADRID-ESPAÑA.
- (4) E. DEMOULIAN, C. VERNET: "Determination de la teneur en laitier dans les ciments par dissolution sélective 7.^o Congrés International da la chimie des ciments Vol. II-III-151-1980. PARIS.
- (5) K. KIRTSCHING: "Cálculo para el análisis del Hormigón". Zement-Kalk-Gips n.^o 10, 477-485; 1969.
- (6) F. GOMA: "Sobre la determinación gravimétrica de la sílice" Departament d'anàlisis química - Tesi Doctoral UNIVERSITAT DE BARCELONA - Diciembre 1975. ESPAÑA.
- (7) F. GOMA: "Nuevo método gravimétrico para la determinación de sílice en silicatos atacables por ácido" - Materiales de construcción n.^o 164 - 1-23. I.E.T.C.C. 1976 MADRID-ESPAÑA.
- (8) F. GOMA: "Nuevo método gravimétrico para la determinación de sílice en materiales silíceos". - Cemento-Hormigón n.^o 505 marzo 1976. BARCELONA. ESPAÑA.

- (9) F. GOMA: "Método para determinar el contenido de cemento y de adiciones en el hormigón fresco.—Importancia de la relación SO₃/cemento" E.R.M.C.O. —British Ready Mixed Concrete Association. Working sessions W 10 B-4, 1-10 - 1983. LONDRES.
- (10) F. GOMA: 'Proposta de mètodes per a determinar el contingut de ciment Pòrtland i addicions en el formigó fresc'. Secretaria general del Departament de Política Territorial i Obres Públiques —Generalitat de Catalunya— 1984. BARCELONA. ESPAÑA.
- (11) F. GOMA: "Recomendaciones Generales para el trabajo analítico en la ejecución de los procedimientos normativos de análisis químico para los aglomerantes hidráulicos". Cemento-Hormigón. Noviembre 1985 n.º 624. BARCELONA. ESPAÑA.

* * *

publicaciones del i.e.t.c.c.



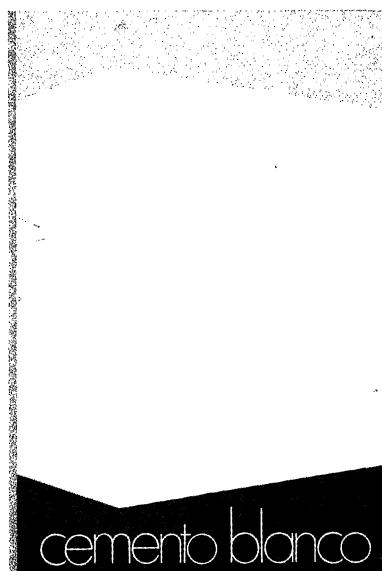
Modelos reducidos. Método de cálculo

H. Hossdorf, Ingeniero Civil

La técnica de los ensayos en modelos reducidos de estructuras sufre hoy día una decisiva metamorfosis. Hasta hace poco era un medio más bien de artesanía, que no siempre era tomado en serio por los académicos teorizantes para comprender el comportamiento resistente de las estructuras complejas y al que se acudió las más de las veces, como a un último remedio debido a sus indiscutibles insuficiencias. Sin embargo, en poco tiempo y gracias a su conexión con los ordenadores digitales, se ha transformado en un instrumento científicamente valioso, que no puede quedar a un lado en la práctica diaria del Ingeniero Proyectista.

Un volumen encuadrado en cartóné plastificado con lomo de tela, de 17 × 24 cm, compuesto de 250 páginas, 158 figuras y fotografías.

Precios: 1.800 ptas.; \$ USA 26.00.



Cemento blanco

Julian Rezola
Ingeniero Químico Dipl. I. Q. S.

Sabido es que existe una extensa y documentada bibliografía sobre el cemento gris; en cambio, no puede decirse lo mismo acerca del cemento portland blanco, ya que los escritos existentes se refieren tan sólo a algunas peculiaridades que le distinguen de aquél.

El autor nos ofrece sus profundos conocimientos y su larga experiencia tanto en laboratorio como en fabricación.

La parte descriptiva del libro se complementa con gráficos, diagramas y fotografías de gran utilidad, destinados a conseguir la aplicación apropiada de este aglomerante.

Un volumen encuadrado en cartóné policlorado, de 17,4 × 24,3 cm, compuesto de 395 páginas, numerosas figuras, tablas y álbacos.

Precios: España, 1.700 ptas.; extranjero, \$ 24.00.



la presa bóveda de Susqueda

su proyecto.construcción y comportamiento

A. Rebollo

La presa bóveda de Susqueda

A. Rebollo,
Dr. Ingeniero de Caminos

El esfuerzo del constructor de presas se sitúa, por su pretensión de perennidad, a contracorriente de las tendencias de la civilización actual, caracterizada por lo fungible. Pueden evocarse las 10.000 grandes presas en funcionamiento o en construcción que están envejeciendo y reclaman los cuidados gerontológicos para mantener y perfeccionar su servicio y garantizar su inalienable pretensión de perennidad. En la medida en que todas nuevas obras, grandes o pequeñas, son portadoras de riesgos ecológicos y, a veces, catastróficos, que aumentan con el envejecimiento, la gerontología de las presas es todo un emplazo. La acción adelantada de Arturo Rebollo en este terreno marca un camino a seguir para todos los que aman su propia obra con la devoción paternal que él ha puesto en Susqueda.

Un volumen encuadrado en cartóné plastificado con lomo de tela, de 18 × 24,5 cm, compuesto de 408 páginas, 330 figuras y fotografías y 39 tablas.

Precios: 1.700 ptas.; extranjero, \$ USA 24.00.