Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopía infrarroja

II. Estudio de clínkeres y de cementos portland anhidros

TOMAS VAZQUEZ-MORENO y DEMETRIO GASPAR-TEBAR

1. INTRODUCCION

En un artículo anterior (1) se dio cuenta de los trabajos realizados sobre la aplicación de la espectroscopía IR al estudio de las principales fases sintetizadas del clínker de cemento portland como fase previa al estudio de diversos clínkeres, obtenidos por nosotros en el laboratorio a partir de crudos industriales, y de distintos cementos portland comerciales anhidros.

2. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

Los trabajos experimentales relacionados con la aplicación de la espectroscopía IR al campo de los cementos anhidros e hidratados es reciente y limitada, como se señaló en otra publicación (1); así la primera aportación de dicha técnica a los cementos anhidros fueron los trabajos de Lehmann y Dutz (2), los cuales estudian someramente los cementos portland, aluminoso y de alto horno.

Midgley (3) señala que las fases anhidras del clínker se pueden estudiar cuantitativamente por las bandas situadas a 980, 925, 740 y 714 cm⁻¹; éstas presentan un solapamiento fuerte, lo que confiere una dudosa fiabilidad a los resultados.

Kassner y Henning (4) utilizan un clínker artificial, fabricado a partir de los componentes puros sintetizados para determinar cuali y cuantitativamente, por espectroscopía IR, las fases mineralógicas.

García de Paredes, Calleja, Vázquez y Cebrián (5) estudian el proceso de meteorización de un cemento portland aplicando, para ello, la espectroscopía IR.

Baron y Sierra (6) (7) y Baron (8) estudian por espectroscopía IR las bandas de absorción de los cementos anhidros y algunos de los cambios que sufren con las reacciones de hidratación.





Fig. 3.—Evolución con el tiempo de hidratación, 28 días (2) y 18 meses (3), del doble pico de alta temperatura y comparación con el correspondiente al cemento anhidro (1).

3.1. Preparación de clínkeres

Los clínkeres se han obtenido en un horno de laboratorio a la temperatura de 1.470°C, temperatura a la que han estado sometidos durante 1 hora.

Nueve muestras, una por cada crudo homogeneizado, se clinkerizaron como se ha expuesto; a continuación se extrajeron del horno y se introdujeron en un desecador a la temperatura ambiente del laboratorio; de esta manera, los clínkeres se sometieron a un enfriamiento rápido. Otras nueve muestras, una por cada crudo, se clinkerizaron del mismo modo y se extrajeron del horno desplazando la navecilla portamuestras 2 cm cada 5 minutos para conseguir un enfriamiento lento.

La cantidad de clínker obtenida cada vez ha sido \simeq 5 g.

3.2. Composición química

La composición química de los distintos clínkeres, determinada por las técnicas de trabajo descritas en el PCCH-64 (35), y la composición potencial, calculada por el método de Bogue, figura en los cuadros 1 y 2.

CUADRO 1

Composición química de los clínkeres enfriados rápidamente. Valores expresados en % en peso, referidos a la muestra seca a 105°-110°C

	Clínker n.º								
Determinación	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		¥.							
Pérdida por calcinación, P.F.	0,4	0,1	0,4	0,2	0,3	0,1	0,0	0,3	0,8
Residuo insoluble, R.I.	0,7	0,5	0,3	0,3	1,2	0,8	0,2	0,5	0,2
Dióxido de silicio, SiO ₂	22,1	21,9	22,2	21,3	22,0	24,1	23,5	24,2	20,9
Oxido de aluminio, Al_2O_3	6,2	5,3	6,1	6,3	5,0	5,6	5,9	5,3	4,9
Oxido férrico, Fe_2O_3	2,6	3,2	2,3	2,7	3,2	2,6	2,6	2,3	2,1
Oxido cálcico, CaO	66,4	67,9	67,1	67,4	67,7	64,7	66,0	64,4	68,9
Oxido magnésico, MgO	1,3	1,4	0,9	1,3	1,4	2,2	1,8	2,6	2,1
Trióxido de azufre, SO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Suma	99,7	100,3	99,3	99,5	100,3	100,1	100,1	99,6	99,9
Composición potencial (Bogue)									
C ₂ S	43.9	54.1	48.6	53.4	56.1	32.6	43,4	36.9	51.5
C _s S	30.2	ao21.9	26.9	20.9	21.0	44.8	34.8	41.6	21.1
C ₂ A	11.9	8.8	11.5	12.1	7.9	10.3	11.3	10.2	9.5
C₄AF	7,9	9,5	8,3	8,3	9,6	8,0	7,8	7,1	6,3

33

	Clínker n.º								
Determinación	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Enfriamiento rápido:									
CaO libre Pérdida por calcinación, P.F.	3,27 0,38	2,90 0,12	2,72 0,40	3,05 0,18	3,25 0,32	1,00 0,10	0,75 0,08	0,44 0,28	8,28 0,76
Enfriamiento lento:									
CaO libre Pérdida por calcinación, P.F.	1,81 1,01	1, 32 1,60	1,64 0,83	$\substack{1,32\\1,21}$	2,0 3 1,10	0,72 0,64	0,58 0,62	0, 32 0,50	7,64 2,08

CaO libre y pérdida por calcinación de los clínkeres enfriados rápida y lentamente. Valores expresados en % en peso, referidos al producto seco a 105°-110°C

3.3. Estudio por espectroscopía IR

El estudio por espectroscopía IR de los clínkeres y de los cementos portland anhidros comerciales se ha realizado a partir de los espectros obtenidos de acuerdo con la técnica y equipo de trabajo descritos en (1). Para completar dicho estudio, los clínkeres se han sometido al ataque del ácido salicílico-metanol, método de Takashima (36) que solubiliza a los silicatos cálcicos, óxido e hidróxido cálcico, realizando a continuación los espectros IR del residuo insoluble. Por otra parte, se ha considerado necesario obtener los espectros de los sulfatos cálcicos (CaSO₄.2H₂O y CaSO₄.1/2H₂O) y de la singenita (CaSO₄.K₂SO₄.H₂O).

4. RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos, así como la discusión correspondiente a las cuatro fases principales de los 18 clínkeres se hace en el apartado 4.1. y los de los cementos portland anhidros en el apartado 4.2.

4.1. Estudio por espectroscopía IR de las cuatro fases principales de los clínkeres

Las características químicas y la composición potencial calculada por el método de Bogue figuran en los cuadros 1 y 2; los espectros IR de los clínkeres enfriados rápida y lentamente, así como los de los residuos del ataque con ácido salicílico-metanol se incluyen en las figuras 1 a 9.



Fig. 1.—Clínker n.º 1: Espectros IR de los clínkeres «rápido» (R) y «lento» (L) y del residuo de los mismos tratados con salicílico-metanol.



Fig. 3.—Clínker n.º 3: Espectros IR de los clínkeres «rápido» (R) y «lento» (L) y del residuo de los mismos tratados con salicílico-metanol.



Fig. 2.—Clínker n.º 2: Espectros IR de los clínkeres «rápido» (R) y «lento» (L) y del residuo de los mismos tratados con salicílico-metanol.



Fig. 4.—Clínker n.º 4: Espectros IR de los clínkeres «rápido» (R) y «lento» (L) y del residuo de los mismos tratados con salicílico-metanol.



Fig. 5.—Clínker n.º 5: Espectros IR de los clínkeres «rápido» (R) y «lento» (L) y del residuo de los mismos tratados con salicílico-metanol.



Fig. 7.—Clínker n.º 7: Espectros IR de los clínkeres «rápido» (R) y «lento» (L) y del residuo de los mismos tratados con salicílico-metanol.



Fig. 6.—Clínker n.º 6: Espectros IR de los clínkeres «rápido» (R) y «lento» (L) y del residuo de los mismos tratados con salicílico-metanol.



Fig. 8.—Clínker n.º 8: Espectros IR de los clínkeres «rápido» (R) y «lento» (L) y del residuo de los mismos tratados con salicílico-metanol.

La fase principal del cemento portland anhidro es la alita que como se ha dicho es fundamentalmente C_3S .

Se observa en los espectros de los 18 clínkeres estudiados (figs. 1 a 9) que la banda de absorción más característica del C_3S (atribuida a una vibración de valencia ν_3 del grupo SiO_4) aparece en todos los casos a una misma frecuencia, 992 cm⁻¹. Este valor es independiente de la velocidad del proceso de enfriamiento de los clínkeres.



Fig. 9.—Clínker n.º 9: Espectros IR de los clínkeres «rápido» (R) y «lento» (L) y del residuo de los mismos tratados con salicílico-metanol.

La absorción a 922 cm⁻¹ es sensible a los citados procesos, ya que es mayor en los clínkeres enfriados bruscamente que en los que se enfriaron con lentitud. Esta variación de la absorción consideramos que se debe a la descomposición parcial que experimenta el C_3S en el enfriamiento lento, según la reacción:

$$C_3 S \rightarrow C_2 S + C$$

La aparición de un hombro hacia 992 cm⁻¹, atribuido al C_2S , confirma esta hipótesis.

Los resultados mencionados indican que la velocidad de enfriamento del clínker tiene como único efecto la variación de su proporción en el clíner, sin influir en la forma en que se presenta la alita.

Los resultados obtenidos por espectrometría IR se han comprobado por difracción de rayos X.

4.1.2. Silicato bicálcico, (C_2S)

La forma estable a temperatura ambiente del C_2S puro es la γ . Sin embargo en los espectros IR (figs. 1 a 9) de los clínkeres portland enfriados lenta y rápidamente, muestran fre-

cuentemente un hombro hacia 992 cm⁻¹ que puede atribuirse al β -C₂S y que aparece solapado con la intensa banda del C₃S hacia 922 cm⁻¹.

Para confirmar esta atribución hemos recurrido al método de Takashima de solubilización de silicatos, en virtud del cual se ha solubilizado casi cuantitativamente el C_3S , mientras que el C_2S ha permanecido insoluble en parte. En los espectros de las muestras de los clínkeres así tratados se observa que la banda hacia 992 cm⁻¹, atribuida al C_2S , aparece mucho más nítida, al eliminarse las absorciones correspondientes al C_3S .

En los espectros de los clínkeres enfriados con lentitud aparece, en general claramente, la banda específica del β -C₂S a 992 cm⁻¹. La nitidez de esta banda está de acuerdo con el alto grado de cristalinidad que cabe esperar de las muestras enfriadas con lentitud.

En los espectros de los clínkeres enfriados rápidamente la banda de absorción a 992 cm⁻¹ toma, generalmente, formas más redondeadas. Esta forma la hemos atribuido a un pobre estado de cristalización del β -C₂S (lo que se ha comprobado por difracción de rayos X) originado por la rapidez del proceso de enfriamiento.

Unido a la variación de la forma de la banda en estudio se observa, de manera general, que dicha banda parece desplazarse hacia menores frecuencias. En principio este desplazamiento, así como el propio proceso de enfriamiento, hizo sospechar que se trataba de la forma γ del C₂S. No obstante se comprobó por difracción de rayos X que no era así; es decir, aún cuando un lento y progresivo enfriamiento favorece la transformación de la forma β en γ , en los clínkeres comerciales rara vez ocurre este fenómeno, debido a la ya mencionada estabilidad de la forma β (1).

Luxán y Vázquez (34), en un trabajo sobre el gel de sílice demostraron que la banda de absorción hacia 990 cm⁻¹ es debida a la vibración de valencia ν_3 del tetraedro de sílice. La disminución de la frecuencia de la banda (aparentemente hasta 950 cm⁻¹) muestra la rotura de enlaces Si-O-Si para dar uniones Si-O (tetraedros aislados) con constantes de fuerza más débiles; en definitiva nos indica pérdida de tetraedros SiO₄ enlazados entre sí. En dicho trabajo se ha probado que, a medida que aumenta la polimerización y, por lo tanto, la cristalinidad, la reactividad de los silicatos disminuye, lo que explica la menor reactividad del C₂S que presentan los cementos comerciales enfriados con cierta lentitud.

Todo lo anterior nos induce a pensar que el aumento de resistencias a las primeras edades del cemento portland no se debe únicamente a la mayor proporción del C_3S existente al enfriar rápidamente el clínker, sino a la presencia de C_2S de baja cristalinidad y, por tanto, de alta reactividad, que contribuye a incrementar dichas resistencias.

4.1.3. Fase ferrítica

Lós átomos de aluminio van ocupando preferentemente posiciones tetraédricas en la red ortorrómbica de la disolución sólida C_2 - (A_{1-x}, F_x) . Consideramos que la fase ferrítica se forma por sustitución progresiva de Al por Fe, desde un hipotético C_2F inicial, como se ha estudiado para los compuestos puros sintetizados (1). A medida que la sustitución de Fe por Al es mayor, el aluminio desplaza en primer lugar al hierro de su localización tetraédrica y posteriormente de los octaedros FeO_6 , hasta un límite que se ha fijado alrededor de C_2 ($A_{0,70}$, $F_{0,30}$), es decir, muy cercano a la fórmula estequiométrica C_6A_2F (37).

La fase ferrítica de los clínkeres sintetizados se ha estudiado en los espectros correspondientes a los residuos de los clínkeres tratados por el método de Takashima, para eliminar el enmascaramiento de los silicatos (figs. 1 a 9).

Las bandas que aparecen en la zona de 600 a 700 cm⁻¹ son de tetraedros FeO₄. En ningún espectro aparece una banda en 600 cm⁻¹, característica de tetraedros de Fe de la fase ferrítica cristalina aislada, como se probó en una publicación anterior (1). Esta anomalía es debida a la existencia de iones extraños en la red de los ferritos y sobre todo a la mala cristalinidad general de la fase. La absorción en 660 cm⁻¹ es menor en los espectros de los clínkeres enfriados rápidamente, con respecto a los "lentos" y, por el contrario, en la zona de 800 cm⁻¹ es superior la absorción de los templados, ya que en éstos aparecen bandas que no existían en los lentos o aumenta considerablemente la absorción si ya había alguna, debido al incremento de AlO_4 .

En los espectros de los clínkeres lentos aparece una banda hacia 390-400 cm⁻¹, específica de FeO_6 . En los espectros de los clínkeres templados se aprecia bien la aparición de una nueva banda hacia 410-425 cm⁻¹ o bien el desplazamiento de la banda en 390-400 cm⁻¹ hacia frecuencias mayores (hasta valores cercanos a 425 cm⁻¹).

Ambos efectos indican una alteración en la coordinación octaédrica del Fe a causa de la sustitución de Fe por Al. En los casos en que la sustitución es mayor (existe una nueva banda en 400 cm⁻¹) hay una absorción débil en 570 cm⁻¹ que confirma la existencia de AlO_6 en cantidad relativamente elevada (1).

Los espectros estudiados demuestran que la velocidad de enfriamiento hace variar la composición de la fase ferrítica del clínker. Los enfriados lentamente tienen esa fase rica en Fe, con una composición cercana a C_6AF_2 , y en los enfriados bruscamente oscila entre C_4AF y C_6A_2F . La fase ferrítica aparece poco cristalina tanto en los clínkeres enfriados lentamente como —sobre todo— en los enfriados rápidamente.

4.1.4. Aluminato tricálcico, (C₃A)

La banda de absorción más característica y apropiada para el estudio del C_3A está situada, como se ha mencionado, hacia 740 cm⁻¹ y corresponde a la vibración ν_1 AlO₄. En los espectros de los clínkeres estudiados (figs. 1 a 9) se puede comprobar que esta banda presenta tres tipos de variaciones: a) diferencias en la intensidad, b) en la forma y, c) desplazamiento hacia mayor o menor frecuencia:

a) Diferencias en la intensidad

En los clínkeres enfriados rápidamente la banda aparece siempre con menos intensidad que la correspondiente a los clínkeres enfriados con lentitud. Este fenómeno está en perfecta concordancia con la discusión de la fase ferrítica, en la que se demostró la mayor riqueza de Al en los ferritos de los clínkeres enfriados rápidamente; es decir, la formación de la fase ferrítica rica en Al tiene lugar a temperatura más alta que la del C_3A . Si el enfriamiento es brusco, el clínker es relativamente pobre en C_3A mientras que su fase ferrítica es rica en Al. Por el contrario, si el enfriamiento es lento, una fracción del Al que formaría la fase ferrítica pasa a formar parte del C_3A .

b) Diferencias en la forma

La forma de la banda es distinta según se trate de un mismo clínker enfriado rápidamente (templado) o enfriado lentamente y, por supuesto, entre diferentes clínkeres. Hay que destacar que precisamente en los espectros de los clínkeres enfriados lentamente la banda hacia 740 cm⁻¹ tiene menos simetría; esta asimetría está producida por la presencia de más de una banda de absorción a frecuencias muy cercanas, debido a la formación de distintos grupos AlO₄ de la red del C₃A. La variación de la malla cristalina es debida a sustituciones isomórficas (y/o a la incorporación de iones extraños en la red). Estas sustituciones pueden realizarse aisladas o conjuntamente por el Al³⁺ o por el Ca²⁺ de varias maneras (38); p. e.:

$$Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$$

 $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$

 $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ bien con exceso de oxígeno, bien con defecto de oxígeno o bien con lagunas

Pueden existir también sustituciones múltiples, p. e.:

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{Al}^{3^{+}} &+ & \mathrm{Ca}^{2^{+}} \rightarrow \mathrm{Si}^{4^{+}} &+ & \mathrm{Na}^{+} \\ \\ \mathrm{2Al}^{3^{+}} & \rightarrow & \mathrm{Si}^{4^{+}} &+ & \mathrm{Mg}^{2^{+}} \end{array}$$

c) Desplazamiento hacia mayor o menor frecuencia

El desplazamiento que se observa en la posición de la banda originada por la vibración v_1 , en algunos de los espectros de los clínkeres estudiados, depende del catión o cationes sustituyentes. En el caso de que la masa de este catión sea mayor que la del sustituido la banda aparece desplazada a menor frecuencia y viceversa.

4.2. Estudio por espectroscopía IR del cemento portland anhidro

El espectro de un cemento portland anhidro es equivalente a la superposición de los espectros del clínker —con el que se fabricó dicho cemento—, y del yeso como puede apreciarse en la figura 10, en donde se incluyen los espectros correspondientes a cementos portland industriales fabricados con clínkeres que responden a la composición química que se señala en el cuadro 3, a los que se les ha adicionado un 5 % de yeso.



En la figura 11 se representa el espectro del yeso, $CaSO_2.2H_2O$. La asignación de las bandas se realiza conforme a los modos normales de vibración del grupo de simetría T_d (ya estudiado en el caso del SiO₄), al que pertenece el ion $SO_4^{2^-}$. En el cuadro 4 se dan las frecuencias en cm⁻¹ y las asignaciones del $SO_4^{2^-}$ en el yeso (39).

Determinación			
	1	2	3
Pérdida por calcinación, P.F.	0,5	2,9	0,3
Residuo insoluble, R.I.	0,1	1,8	0,6
Dióxido de silicio, SiO ₂	20,6	21,4	23,5
Oxido de aluminio, Al_2O_3	5,9	6,4	5,7
Oxido férrico, Fe ₂ O ₃	6,2	0,7	2,6
Oxido cálcico, CaO	64,9	65,5	65,0
Oxido magnésico, MgO	1,1	0,4	1,4
Trióxido de azufre, SO ₃	0,2	0,4	0,0
Suma	99,5	99,5	99,1
CaO libre	0,5	0,2	1,0
Composición potencial (Bogue)			
C ₃ S	57,0	58,3	
C ₂ S	16,1	17,5	
	5,2	15,8	
Ċ₄AF	18,8	2,1	

Composición química de tres clínkeres. Valores expresados en % en peso, referidos a la muestra seca a 105°-110°C



ĈUADRO 4

Frecuencia	Asignación	Frecuencia	Asignación	Frecuencia	Asignación
1.152 h	۷ ₃	1.002 D	ν ₁	468 d	٧ ₂
1.142 F	۷ ₃	668 m	٧ ₄	425 d	٧ ₂
1.115 F	ν ₃	662 m	\mathcal{V}_{4}	312 m	?

Frecuencia y asignación de bandas en el espectro IR del CaSO₄.2H₂O

4.2.1. Diferencias en los espectros IR de los cementos portland normal, blanco y PAS

Como es sabido el clínker de cemento blanco se fabrica a partir de materias primas (caliza, caolín) de mucha pureza. El valor medio de Fe_2O_3 en un clínker blanco es de aproximadamente 0,2 a 0,5 %; como consecuencia de ello, la fase ferrítica es prácticamente inexistente. Por otra parte el clínker de cemento PAS (Portland resistente a Aguas Selenitosas) contiene una proporción muy baja de C₃A para evitar la formación de ettringita expansiva.

En la figura 12 se representan los espectros IR de tres tipos de cemento: portland, blanco y PAS; se dan también los espectros de los residuos de los cementos tratados por el método de Takashima. La composición química y la composición potencial, calculada por el método de Bogue, de los cementos portland y PAS, se encuentran en el cuadro 5.



Fig. 12.—Espectros IR de un cemento portland (normal), un cemento blanco y un cemento PAS, así como del residuo insoluble de los mismos tratados con salicílico-metanol.

Datorminación	Cemento				
Determination	Portland	PAS	Blanco		
Pérdida por calcinación, P.F.	1,6	1,3	7,4		
Residuo insoluble, R.I.	0,4	0,5	0,3		
Dióxido de silicio, SiO_2	19,3	20,5	18,5		
Oxido de aluminio, Al_2O_3	6,7	3,9	4,5		
Oxido férrico, Fe ₂ O ₃	1,9	6,0	0,4		
Oxido cálcico, CaO	63,9	63,4	66,3		
Oxido magnésico, MgO	2,0	1,1	0,6		
Trióxido de azufre, SO_3	3,3	2,3	2,1		
Oxido sódico, Na ₂ O	0,4	0,2	0,1		
Oxido potásico, K_2O	0,9	0,9	0,03		
Suma	100,4	100,1	100,2		
CaO libre	0,8	0,1	1,6		
Composición potencial (Bogue)					
C ₃ S	54,0	61,2			
	14,3	12,6			
C ₃ A	14,3	0,0			
C,AF	5.8	18.1			

Composición química. Valores expresados en % en peso

El espectro IR del cemento blanco aparece con una absorción hacia 760 cm⁻¹ que indica vibración de tetraedros AlO_4 . Entre 300 y 330 cm⁻¹ tiene una banda ancha, producida por octaedros AlO_6 .

El espectro del cemento PAS tiene una banda definida, débil, a 720 cm⁻¹, de FeO₄ y carece de absorción entre 750 y 800 cm⁻¹. No presenta tampoco banda en la zona de 300 cm⁻¹. Sin embargo, tiene una banda ancha entre 340 y 390 cm⁻¹ que corresponde a FeO₆.

El espectro IR del residuo del cemento blanco tratado por el método de Takashima da unas bandas de absorción que coinciden sensiblemente con las asignadas al C_3A . El correspondiente al cemento PAS es similar al del C_6AF_2 .

El cemento portland normal presenta absorciones en ambos espectros intermedias entre los cementos PAS y blanco.

4.2.2. Cementos anhidros que contienen $CaSO_4.1/2H_2O$

El cemento portland se obtiene por la adición de $CaSO_4.2H_2O$ al clínker; sin embargo, en vez de este compuesto, en ocasiones, aparece yeso hemihidrato ($CaSO_4.1/2H_2O$). Su presencia puede dar lugar en la hidratación del cemento a fenómenos de falso fraguado.

La existencia del hemihidrato en el cemento puede deberse a una alteración previa sufrida por el dihidrato antes de su adición o una deshidratación producida durante el proceso de molienda industrial.

En la figura 13 se dan los espectros IR de tres cementos anhidros que contienen $CaSO_4.1/2H_2O$. En la figura 11 se da el espectro de este compuesto, y en el cuadro 6 las frecuencias en cm⁻¹ y las asignaciones de las bandas en que intervienen el ion $SO_4^{2^-}$.



Fig. 13.—Espectros IR de cementos portland con $CaSO_4.1/2H_2O$.

4.2.3. Cementos anhidros que contienen singenita $(CaSO_4.K_2SO_4.H_2O)$

La presencia de singenita se ha asociado (40) al fenómeno de "aterronamiento", es decir, formación de grumos en el cemento anhidro; por nuestra parte hemos considerado (9) su relación con el falso fraguado. En un reciente trabajo Richartz (41) dice que si el C_3A contiene álcalis en su red, un almacenamiento prolongado y una hidratación ligera produce ettringita y singenita, y relaciona este fenómeno con el aterronamiento del cemento y con alteraciones en el fraguado. Locher (42), por otra parte, indica que la singenita provoca un fraguado demasiado rápido.

A título informativo cabe señalar que por espectroscopía IR y análisis térmico hemos identificado singenita en numerosos cementos industriales que presentaban el fenómeno de falso fraguado.

En la figura 14 se representan los espectros IR de tres cementos que contienen singenita; en la figura 11 se da el espectro de la singenita sintetizada por nosotros aplicando el método de Niël (12). Las frecuencias de las bandas (cm⁻¹) en las que interviene el $SO_4^{2^-}$ se dan en el cuadro 7.

Frecuencia	Asignación	Frecuencia	Asignación	Frecuencia	Asignaciór
1.155 F	ν ₃	1.008 d	ν ₁	662 m	٧ ₄
1.132 h	٧ ₃			628 D	٧4
1.118 f	$\nu^{}_{3}$			600 m	٧4
1.094 f	٧ ₃			43 0 D	٧2

CUADRO 6

Frecuencias y asignación de bandas en el espectro IR del CaSO₄.1/2H₂O

Frecuencia de las bandas en el espectro IR del CaSO₄.K₂SO₄.H₂O

Frecuencia	Frecuencia
1.194 f	658 m
1.150 h	644 d
1.140 F	620 h
1.128 F	604 f
1.108 F	580 h
752 d	470 D
	440 D



Fig. 14.—Espectros IR de cementos portland con singenita.

5. **RESUMEN Y CONCLUSIONES**

En el presente trabajo se han estudiado por espectroscopía IR las cuatro fases principales de 18 clínkeres de cemento portland obtenidos en el laboratorio a partir de 9 crudos industriales y de 12 cementos portland anhidros industriales que nos han permitido deducir las siguientes conclusiones:

Primera

La cantidad de silicato tricálcico $(3CaO.SiO_2)$ formado en los clínkeres enfriados rápidamente ("templados") es mayor que la que se encuentra en los enfriados lentamente.

Segunda

El silicato bicálcico $(2CaO.SiO_2)$ se encuentra en estado amorfo o poco cristalino en los clínkeres enfriados rápidamente, mientras que en los enfriados lentamente esta fase aparece mejor cristalizada y en una proporción mayor. La reactividad del silicato bicálcico aumenta al disminuir la cristalinidad.

Tercera

El aluminato tricálcico $(3CaO.Al_2O_3)$ se forma en mayor proporción en los clínkeres enfriados con lentitud que en los "templados". Su malla cristalina está deformada a causa de sustituciones isomórficas e inclusión en su red de cationes extraños (probablemente Fe, Mg, Na y K).

Cuarta

La fase ferrítica en los clínkeres enfriados lentamente es más rica en Fe que en los templados. Su composición se acerca a $6CaO.Al_2O_3.2Fe_2O_3$. En los clínkeres enfriados rápidamente dicha fase es poco cristalina y más rica en Al, estando su fórmula comprendida entre $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ y $6CaO.2Al_2O_3.Fe_2O_3$.

Quinta

La espectroscopía IR permite distinguir rápida y fácilmente los diferentes tipos de cementos, así como la presencia de especies amorfas y cristalinas que componen el clínker de cemento portland de diversas formas del sulfato cálcico hidratado y de singenita.

Por otra parte, se ha puesto de manifiesto que fenómenos de fraguados anormales se relacionan en un grado determinado con la presencia de singenita.

(Continuará)

BIBLIOGRAFIA

- (1) VAZQUEZ-MORENO, T. Y GASPAR-TEBAR, D.: Mat. de Const. 161, (1976).
- (2) LEHMANN, H. und DUTZ, H.: Tonindustrie Ztg., 83, 215 (1959).
- (3) MIDGLEY, H. G.: 4.º Simposio de la Química del Cemento. Washington, 487, (1960).
- (4) KASSNER, B. und HENNING, O.: Silikattechnik, 24, 1, (1972) y 23, 4 (1972).
- (5) GARCIA DE PAREDES, P.; CALLEJA, J.; VAZQUEZ, T. Y CEBRIAN, J. L.: Mat. de Const. Ult. Avanc., 136, 17-27, (1969)
- (6) BARON, A. et SIERRA, R.: Gams, 4, 412, (1966).
- (7) BARON, A. et SIERRA, R.: Bull. Soc. Franc. de Cer. 81 (1968).
- (8) BARON, A.: Bull. de Liaison des Lab. Rout. Sp. O, 138, (1970).
- (9) VAZQUEZ, T.: Monografía n.º 279 del IETcc. Madrid (1969).
- (10) VAZQUEZ, T.: Cuadernos de Investigación n.º 22 del IETcc (1969).
- (11) VAZQUEZ, T.: Materiales de Construcción-Ultimos Avances, 135, 37-44, (1969).
- (12) NIEL, E.: Tesis Doctoral, Bacheu (1962).
- (13) SCHWIETE, H. E. und NIEL, E.: Zement-Kalk-Gips, p. 157, 4, (1965).
- (14) BENSTED, J. and VARMA, S. P.: Nature, 219, 60, (1968).
- (15) SEIDI, V.; OSWALD, K. and FALK, M.: Calt. Journ. of Chem., vol. 47, 8, 1.361, (1969).
- (16) BENSTED, J. and VARMA, S. P.: Cement Technology, pág. 440, sep. oct. (1974).

- (17) BENSTED, J.: Il Cemento pág. 139, vol. 72, julio-septiembre (1975).
- (18) TAKEMOTO, K. and SAIKI, J.: Gypsum and Lime, 81, 9, (1966).
- (19) GASPAR-TEBAR, D.; DEL OLMO-RODRIGUEZ, C. Y VAZQUEZ-MORENO, T.: Comunicación presentada a la XVII Bienal de Fís. y Quím. Alicante (1975).
- (20) FARMER, V. C.: Science, 145, 1.189, (1964).
- (21) FARMER, V. C.: Spectrochim. Acta, 22, 1.053, (1966).
- (22) FARMER, V. C. and MITCHELL, B. O.: Scien., 96, 221, (1963).
- (23) FARMER, V. C. and RUSSELL, Y. D.: Cleys and Clay Min., pág. 121, (1967).
- (24) DE KEYSER, W. L.: Bull. Soc. Franc. Cer. 68, 43 (1965).
- (25) DUTZ, M.: Ber. Atomch. Keram. Ges., 46, 2 (1969).
- (26) ALEXANIAN, C.; MOREL, P. et LE BOUFFANT, L.: Bull. Soc. Franc. Ceram., 71, 3, (1966).
- (27) HIDALGO, A. and SERRATOSA, J. M.: Nuovo Cimento, 3, supl. of vol. 2, ser. X, 742, (1955).
- (28) HIDALGO, A. y SERRATOSA, J. M.: Anal. Edaf. XIV, 269, (1955).
- (29) HIDALGO, A. y SERRATOSA, J. M.: Anal. Real Soc. Esp. Fis. y Quim. 52-B, 101, (1956)
- (30) SANCHEZ CONDE, C.: Bol. Soc. Esp. Cerám, vol. 7, 6, 633, (1968).
- (31) FLORINSKAYA, V. A. and PECHENKINA, R. S.: Proc. of the 3.^e All-Union Conf. of the glassy state. Leningrado. Cons. Bur. Inc. N. Y., 135-153 (1960).
- (32) FLORINSKAYA, V. A. and PECHENKINA, R. S.: Proc. of a Conf. on the Struct. of glass. Leningrado, Cons. Bur. Inc. N. Y., 57-74, (1958).
- (33) FLORINSKAYA, V. A.: Proc. of the 4.^e All-Union Conf. of the glassy state. Leningrado. Cons. Bur. N. Y.
- (34) LUXAN, M. P. y VAZQUEZ-MORENO, T.: Il Cemento Vol. 71 julio-septiembre (1974).
- (35) Pliego español para la recepción de conglomerantes hidráulicos, IETcc, Madrid (1968).
- (36) TAKASHIMA, S. y KATO, M. P.: 33 Review of the Fifteenth General Meeting (1961).
- (37) MAJUNDAR, A. J.: Trans. Brit. Ceram. Soc., 64, 105-119 (1965).
- (38) TARTE, P.: Silicat. industriels Vol. XXXIII. 11, 333 (1968).
- (39) BENSTED, J. and PRAKASH VARMA, S.: Nature, 219, 60 (1968).
- (40) MATOUSCHEK, K. F.: Zement-Kalk-Gips, 8, 395, (1972).
- (41) RICHARTZ, W.: Zement-Kalk-Gips, 2, 67, (1973).
- (42) LOCHER, F. W.: Zement-Kalk-Gips", 2, 53, (1973).