

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

I. Estudio de las fases sintetizadas del clínker de cemento portland *

TOMAS VAZQUEZ MORENO y DEMETRIO GASPAR TEBAR (**)
I.E.T.c.c.

1. INTRODUCCION

El fin último de los materiales de construcción es el obtener con ellos elementos constructivos mecánicamente resistentes y estables en el tiempo.

De todos los materiales de construcción empleados, los conglomerantes hidráulicos pueden considerarse cualitativa y cuantitativamente los más importantes. La importancia cualitativa puede subrayarse al considerar que su misión es unir, ligar, dar cohesión a otros materiales para formar con ellos un todo resistentes y durable. El volumen de este material empleadô en la construcción da cuenta de su importancia cuantitativa.

Las características resistentes de los elementos construidos dependen fundamentalmente de su textura físico-química. La capacidad de permanencia en el tiempo de la textura inicial será índice de su durabilidad. Tanto esta textura como la estabilidad en los conglomerantes dependen de muchos factores, pero entre ellos destaca como uno de los más importantes las características de los componentes hidratados y su capacidad de evolución, espontánea o inducida por agentes externos o internos, hacia otros componentes más estables.

El estudio de los componentes hidratados de los conglomerantes hidráulicos, así como de las correspondientes especies mineralógicas anhidras generadoras de aquéllos es, por consiguiente, de primordial importancia dentro del campo de la química de los materiales de construcción. La misma importancia puede darse al estudio de la evolución de los componentes hidratados a través del tiempo.

(*) Con este artículo se inicia la publicación de una serie de trabajos, realizados en el IETcc, que forman parte de la Tesis Doctoral de T. Vázquez, leída en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, en diciembre de 1975. Fue ponente el Prof. Dr. A. Vián y director el Prof. Dr. D. Gaspar.

(**) Nuestro agradecimiento al Prof. Dr. A. Hidalgo y a la Prof. Dra. J. Bellanato del Instituto de Optica «Daza Valdés» por su valiosa contribución en la discusión de este trabajo.

Los cementos, tanto en forma anhidra como hidratada, son conjuntos complejos, en los cuales las fases componentes gozan de una cierta independencia en su comportamiento. Sin embargo, esta independencia está disminuida por la intersolubilidad en unos casos o por las sustituciones isomórficas, en otros, de determinados elementos constitutivos de cada fase en las otras fases y por el hecho de que el comportamiento de una determinada sustancia varía según la proporción del elemento o elementos de otras fases disueltas o sustituidos en ella.

Es evidente, a la vista de la compleja problemática del “conjunto cemento anhidro” y del “conjunto cemento hidratado”, que son múltiples los aspectos que se pueden abordar como base para una aportación al conocimiento del comportamiento de los cementos. Esta multiplicidad aumenta si se consideran la gran variedad de agentes externos (agresivos) o internos (incorporados accidental o voluntariamente en la masa) que pueden influir en el comportamiento de las fases componentes.

Las técnicas de trabajo más empleadas en el estudio e investigación de los conglomerantes hidráulicos son, principalmente, la microscopía óptica —esencialmente en clínkeres—, la difracción de rayos X y los análisis térmicos (ATD, ATG y DTG).

La espectroscopía de absorción infrarroja llena lagunas que las técnicas citadas inevitablemente han de dejar: posibilidad de detectar sustancias amorfas o muy pobremente cristalizadas, empleo de cantidades pequeñísimas de muestra, facilidad de estudio en fenómenos de sustitución isomórfica, observación de polimerizaciones en silicatos, etc.

2. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

La bibliografía existente sobre la aplicación de la espectroscopía infrarroja a la Química de los Silicatos, en general, es extensísima. Pero si nos ceñimos a la parcela correspondiente a los conglomerantes hidráulicos, podríamos ser exhaustivos sin extendernos demasiado, aun cuando incluyamos sólo lo que se considera más afín con este trabajo.

La primera aportación de la espectroscopía IR al campo de los cementos, es la de Lehmann y Dutz (1) del año 1959, en donde se estudia someramente los cementos portland, aluminoso y de alto horno. En dicho trabajo se incluyen los espectros IR del γ -C₂S, β -C₂S, C₃A, C₁₂A₇, CA, alita y C₄AF. Las asignaciones de las bandas registradas no son muy seguras.

También en 1959 Hunt (2) presenta su Tesis Doctoral en la Universidad de Maryland (EE.UU.) sobre “Espectroscopía de absorción IR de algunos silicatos, aluminatos y otros compuestos de interés en la Química del Cemento Portland”. En este trabajo, Hunt hace un estudio de los espectros correspondientes del C₃S (anhidro e hidratado hasta 14 meses), de varios silicatos cálcicos con distinta relación CaO/SiO₂, del CaO, Ca(OH)₂ y de la calcita, así como del β -C₂S y de algunos minerales naturales.

Posteriormente Midgley (3) indica que la técnica infrarroja es adecuada para el estudio cuantitativo de las fases anhidras del cemento, utilizando como bandas clave las situadas a 980, 925, 740 y 714 cm⁻¹. Estas bandas muestran todas fuerte solapamiento lo que confiere una fiabilidad mínima a los resultados.

Takemoto y Saiki (4) hacen por IR un estudio de fases puras y de pastas de cemento parcialmente hidratadas. Indican que el espectro infrarrojo de la alita hidratada es muy parecido al del cemento hidratado, salvo en las absorciones producidas por el ión sulfato.

En 1972 Kassner y Henning (5) y (6) realizan unos trabajos para determinar cuali y cuantitativamente las fases mineralógicas del clínker de cemento portland por espectroscopía IR.

Estos autores hacen, asimismo, un estudio de la influencia del MgO, Na₂O y K₂O incorporados en la red del C₃A. Por otra parte señalan que la incorporación de Fe₂O₃ modifica el espectro de aquella fase, aun cuando el límite de la sustitución isomórfica sea el que corresponde a la fórmula C₃(A_{0,9}F_{0,1}).

En los trabajos de Kassner y Henning, utilizan un clínker artificial fabricado a partir de los componentes puros sintetizados y posteriormente mezclados en las proporciones adecuadas.

Tarte, en varias publicaciones (7), (8), (9) y (10) ha estudiado el C₃A y la fase ferrítica, así como las interacciones mutuas; considera que en la evolución de la fase ferrítica desde C₂F hasta C₆A₂F la distribución del Al sobre posiciones tetra y octaédricas puede ser función del tipo de enfriamiento ("lento" o "rápido") sufrido por el clínker desde la temperatura de clinkerización. Añade que es un problema que, por el momento, no se ha estudiado.

Burdick y Day (11) estudian la coordinación del Al en el C₃A y consideran que tiene coordinación tetraédrica.

Volant (12) presenta en París, en 1968, su Tesis Doctoral que trata de la espectroscopía IR de algunos aluminatos cálcicos hidratados. Prepara las muestras con "Nujol" (parafina líquida) y "fluorolube" (un hidrocarburo fluorado). Volant pone de manifiesto la evolución que experimentan durante la hidratación los aluminatos estudiados.

Sakurai y Colab (13) estudian el sistema "C₂Cr"-C₂F. Indican que las bandas aparecidas entre 660-610 cm⁻¹ pueden ser debidas al tetraedro FeO₄.

Satou y Colab (14) estudian la fase ferrítica de cinco clínkeres a los que se trata previamente con HNO₃ y metanol. El fin de este trabajo es el de relacionar la fase cristalina con la no cristalina. Consideran, los autores, que la proporción aproximada es de 3/7 de vítrea a cristalina.

Woerman y Eysel (15) apoyándose en los trabajos de Tarte estudian la fase ferrítica y asignan las bandas de absorción a las posiciones tetra y octaédricas de Fe y Al.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Con objeto de estudiar por espectroscopía IR las reacciones que tienen lugar durante la hidratación y endurecimiento del cemento portland, se ha considerado necesario realizar como etapa previa el estudio de las principales fases del clínker; de diversos clínkeres y cementos portland comerciales anhidros.

3.1. Obtención de las fases del clínker del cemento portland

Las fases del clínker del cemento portland: silicato tricálcico (C₃S), silicato bicálcico (γ-C₂S y β-C₂S) aluminato tricálcico (C₃A) y fase ferrítica (C₂S, C₄AF y C₆AF₂) se han sintetizado del siguiente modo:

Silicato tricálcico (C₃S)

El silicato tricálcico se ha obtenido siguiendo el método descrito por el Dr. Triviño (16). Por difracción de rayos X se comprobó la pureza de la muestra.

Silicato bicálcico (C₂S)

Las síntesis del γ-C₂S y del β-C₂S se han realizado según el método de Yamaguchi (17). Por difracción de rayos X se comprobaron las purezas de ambas muestras.

Aluminio tricálcico (C_3A)

La síntesis se realizó mezclando estequiométricamente alúmina y calcita, de pureza R.A., finamente molidas. Se mantuvieron durante 1 hora a $1.000^{\circ}C$ y a continuación se trataron a $1.350^{\circ}C$; una vez que estuvieron durante 24 horas a esa temperatura, se dejó enfriar; se repitió el proceso varias veces hasta que por difracción de rayos X se demostró que el compuesto resultante era C_3A puro.

Fase ferrítica

Para la preparación de C_6AF_2 y C_4AF se mezclaron estequiométricamente calcita, alúmina y óxido férrico de pureza R.A. Se sometieron en un crisol de platino, a $1.350^{\circ}C$, durante 24 horas, repitiendo el proceso de molienda y tratamiento térmico 3 veces. El C_2F se preparó mezclando estequiométricamente calcita y óxido férrico de pureza R.A.; la mezcla se mantuvo a $1.000^{\circ}C$ durante 1 hora y a continuación 12 horas a $1.250^{\circ}C$.

3.2. Técnica y equipo de trabajo

El estudio por espectroscopía IR se ha realizado de acuerdo con la técnica de los discos comprimidos de KBr, utilizando un comprimido de KBr para el haz de referencia.

El equipo de trabajo utilizado ha sido un espectrofotómetro IR-12 "Beckman", de doble haz, con un intervalo de frecuencia comprendido entre 200 y 4.000 cm^{-1} .

4. Resultados obtenidos y discusión

Los espectros IR obtenidos se encuentran representados en las figuras 3 y 6, en donde se incluyen los correspondientes al C_3S , $\gamma\text{-}C_2S$, $\beta\text{-}C_2S$ y C_3A (figura 3) y al C_2F , C_4AF y C_6AF_2 (figura 6).

Silicato tricálcico (C_3S)

Todos los silicatos que forman parte de las fases del clínker de cemento portland tienen como componente fundamental el grupo SiO_4 , el cual está constituido por un tetraedro que tiene el Si en el centro del mismo y los 4 átomos de oxígeno en los vértices.

Una molécula tetraédrica regular presenta 4 modos normales de vibración, representados en la figura 1.

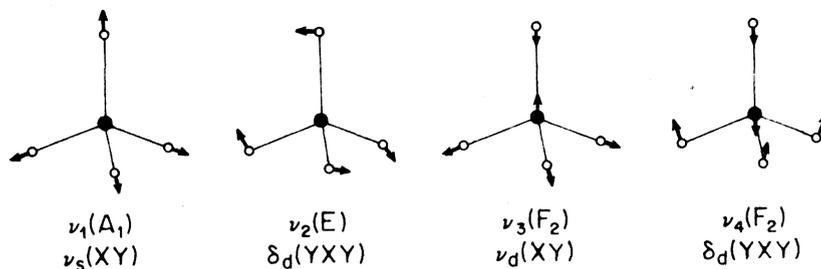


Fig. 1.—Modos normales de vibración de moléculas tetraédricas.

De ellos, tan sólo ν_3 y ν_4 son activas en infrarrojo. Tres de las vibraciones son degeneradas (ν_3 y ν_4 triplemente y ν_2 doblemente). Si el tetraedro está suficientemente distorsionado para que las bandas degeneradas se dividan y las no activas en IR aparezcan, entonces encontraremos 9 bandas de absorción.

Por otra parte se debe considerar la posibilidad de la existencia en una malla cristalina de "p" tetraedros deformados, que darían 9p frecuencias fundamentales, con lo que el espectro se complicaría enormemente. En la práctica, la malla cristalina es de una simetría suficiente para que, por las reglas de selección, se reduzcan el número de frecuencias fundamentales observadas (18).

En la interpretación de los espectros que aquí se estudian, nos apoyamos en la hipótesis de las "vibraciones separadas" empleada por Tarte en el estudio de germanatos y silicatos (18). Esta hipótesis consiste en considerar que los distintos grupos coordinados de una sustancia vibran aisladamente, con poca interacción mutua. Por lo tanto, la asignación de frecuencias es sencilla, si se cumple la condición de que los tetraedros SiO_4 estén precisamente "aislados". En el caso de tetraedros no aislados, sino "condensados", es decir, que tienen uno o más oxígenos comunes entre sí, formando cadenas o capas, no es aplicable estrictamente la hipótesis de las "vibraciones separadas". Sin embargo esta hipótesis constituye, en general, una aproximación muy apropiada para el caso de los silicatos.

La pseudoestructura propuesta por Jeffery (19) para el C_3S , es trigonal (figura 2). Está compuesta de tetraedros independientes. Tres oxígenos correspondientes a cada uno de los tres tetraedros, y los tres Si están sobre el eje trigonal. Los iones Ca^{2+} unen los tetraedros y tienen coordinación octaédrica con iones de oxígeno no ligados al Si^{4+} .

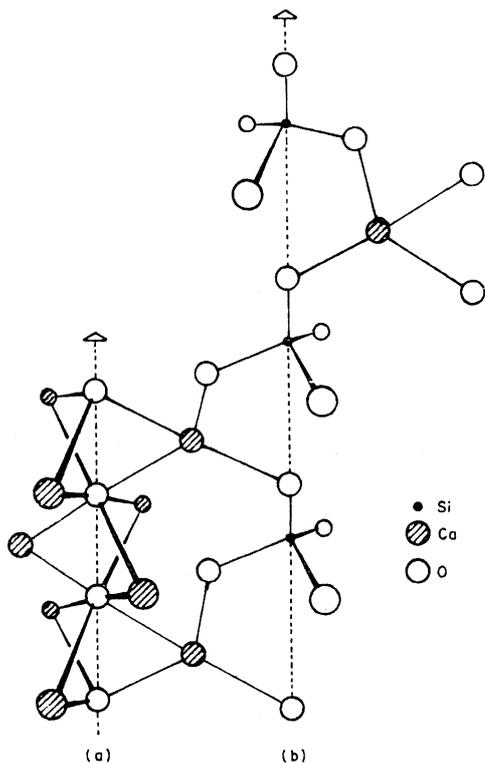


Fig. 2.—Representación de la estructura del C_3S .

El espectro infrarrojo del C_3S (figura 3) presenta varias bandas y puede ser interpretado con buena aproximación considerando las vibraciones de un tetraedro no regular SiO_4 .

Este espectro presenta dos grupos de bandas separadas por una zona de transparencia entre 600 y 800 cm^{-1} . Entre 800 y 1.000 cm^{-1} existen dos bandas intensas hacia 892 y 930 cm^{-1} . Estas bandas corresponden al desdoblamiento de la vibración degenerada ν_3 . La banda poco nítida en 810 cm^{-1} la asignamos a la ν_1 prohibida en infrarrojo y que aparece como consecuencia de la distorsión de los tetraedros SiO_4 .

Las bandas que se encuentran a 525 y 450 cm^{-1} se asignan al modo de vibración ν_4 . Es decir, también hay aquí desdoblamiento de la banda degenerada. La banda intensa que aparece a 340 cm^{-1} así como el hombro a 360 cm^{-1} se interpretan como debidas a la vibración de deformación ν_2 , que no es activa en el tetraedro regular. En el cuadro 1, se agrupan las frecuencias de las bandas observadas, su intensidad relativa y la asignación propuesta.

CUADRO 1
Vibraciones del grupo SiO_4 en el C_3S

Frecuencia	Asignación	Frecuencia	Asignación
930 F	ν_3	525 f	ν_4
892 F		450 m	
		360 h	
810 m	ν_1	340 f	ν_2

F = muy fuerte; f = fuerte; m = media; h = "hombro".

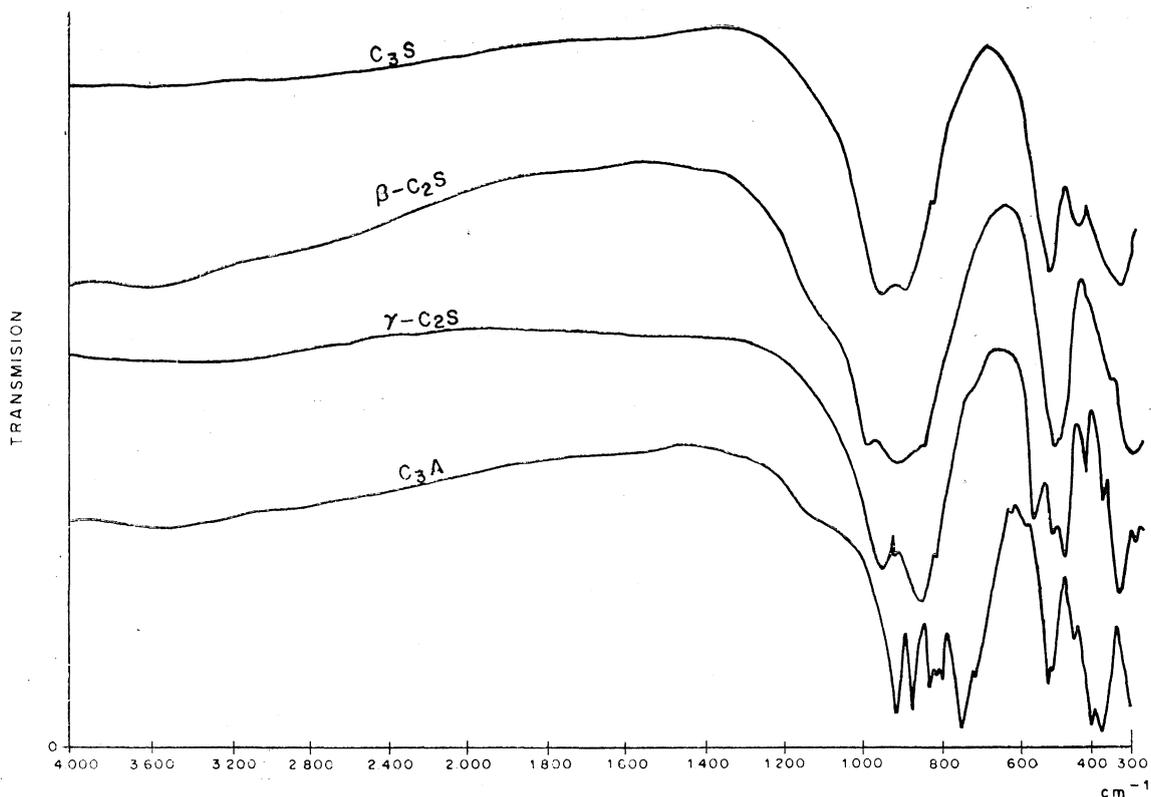


Fig. 3.—Espectros IR de C_3S , $\beta-C_2S$, $\gamma-C_2S$ y C_3A .

Silicato bicálcico ($\gamma-C_2S$ y $\beta-C_2S$)

Como ya se ha indicado, el silicato bicálcico es una sustancia polimorfa. El $\gamma-C_2S$ es un ortosilicato del tipo "olivino". Se compone de tetraedros aislados e iones Ca^{2+} coordinados octaédricamente (figura 4).

La estructura del $\beta-C_2S$ es monoclinica (20); 4 de los 8 átomos de Ca están colocados alternativamente encima y debajo de los tetraedros SiO_4 de tal forma que la estructura puede considerarse constituida por tetraedros de sílice y átomos de Ca alternados, estando las columnas enlazadas por los 4 átomos de Ca restantes que se acomodan en los huecos de los tetraedros (21) (figura 5). Los átomos de Ca tienen dos tipos de coordinación: octaédrica e irregular, con 8 oxígenos aportados por los 6 tetraedros que los rodean.

El espectro del $\gamma-C_2S$ (figura 3) es complejo, lo que puede ser explicado por la deformación de los tetraedros de Si producida por la presencia de los iones Ca^{2+} .

El espectro presenta una zona de transparencia comprendida entre 800 y 570 cm^{-1} , aproximadamente. Hay dos bandas intensas a 950 y 850 cm^{-1} que se atribuyen a la vibración de valencia ν_3 y una banda poco neta a 812 cm^{-1} asignada a ν_1 . Estas bandas así como su intensidad relativa caracterizan, en cierto modo, a la estructura olivina.

Existe otro grupo de bandas a 564, 520 y 492 cm^{-1} que pueden atribuirse al desdoblamiento de la vibración de deformación ν_4 del tetraedro SiO_4 . Una banda en 438 cm^{-1} es de asignación dudosa. Las bandas a 395 y 330 cm^{-1} son debidas a la vibración ν_2 , inactiva en el tetraedro regular. En el cuadro 2 se reúnen las frecuencias infrarrojas, la intensidad relativa y la asignación propuesta.

CUADRO 2
Frecuencias de vibración de las bandas correspondientes al γ -C₂S

Frecuencia	Asignación	Frecuencia	Asignación	Frecuencia	Asignación
975 h		715 h	330 + 395	395 d	ν_2
950 f	ν_3	564 f	ν_4	330 F	ν_2
850 F		520 f		305 f	?
		492 f			
812 m	ν_1	438 m	?		

Nota: El espectro del γ -C₂S presenta un "filtro Christiansen" en 920 cm⁻¹.

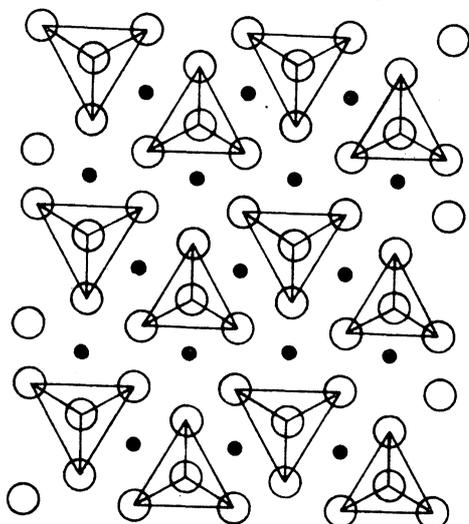


Fig. 4.—Representación esquemática de la estructura del γ -C₂S.

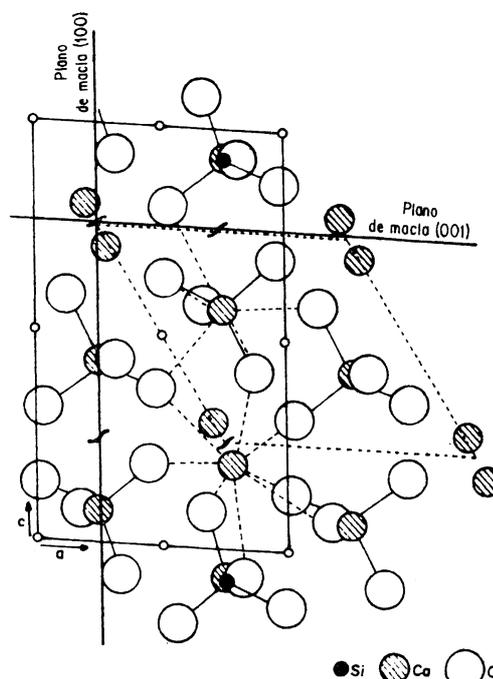


Fig. 5.—Representación de la estructura del β -C₂S.

Para la asignación de las bandas del espectro IR del β -C₂S, (figura 3), no es completamente correcto el aplicar la hipótesis de las vibraciones separadas; sin embargo, nosotros hemos hecho uso de las mismas por considerar que la similitud en los espectros del β -C₂S y C₃S permiten realizar esta aproximación. En el cuadro 3 se dan estas asignaciones.

CUADRO 3
Frecuencias de vibración de las bandas correspondientes al β -C₂S

Frecuencia	Asignación	Frecuencia	Asignación	Frecuencia	Asignación
1.080 D	$2 \times \nu_4$	878 F	ν_3	370 h	ν_2
992 f	ν_3	848 f	ν_1	300 F	ν_2
970 h		540 h	ν_4		
935 F	ν_3	520 F	ν_4		
914 F	ν_3	508 h	ν_4		

F = muy fuerte; f = fuerte; m = media; h = "hombro"; D = muy débil; d = débil.

En los espectros del cemento y clínker portland se utiliza la banda a 992 cm^{-1} para la identificación del $\beta\text{-C}_2\text{S}$, por ser la más intensa y menos solapada.

Fase ferrítica (C_2F , C_6AF_2 y C_4AF)

La composición química de la fase ferrítica está comprendida entre el $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{F})$ y el hipotético $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{A})$. Corresponde a la fórmula:



donde x puede variar desde 1 hasta 0,33. Se considera a la fase ferrítica formada por la sustitución de un cierto número de átomos de Fe por átomos de Al en el compuesto C_2F . Este último tiene una cristalización ortorrómbica, es decir, el Fe se encuentra en coordinación tetra y octaédrica.

En el presente trabajo se estudian los compuestos C_2F , C_4AF y C_6AF_2 (figura 6) que resultan al sustituir la x de la fórmula genérica (1) por 1, 0,50 y 0,66, respectivamente.

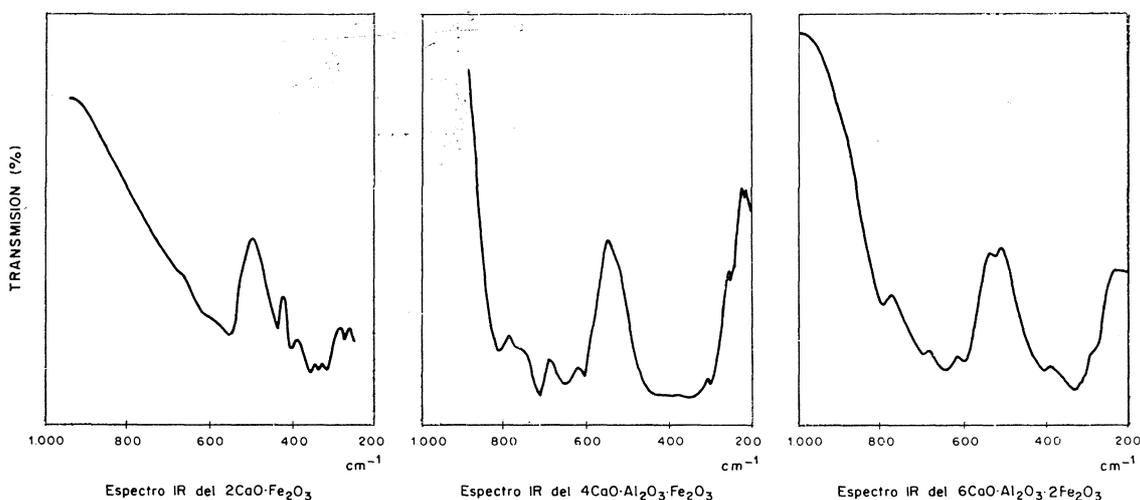


Fig. 6

En el compuesto C_2F existen, por lo tanto, vibraciones del tetraedro FeO_4 y del octaedro FeO_6 . En los compuestos C_4AF y C_6AF_2 se encuentran además de esas mismas vibraciones las correspondientes al tetraedro AlO_4 y al octaedro AlO_6 .

Los modos de vibración del tetraedro han sido descritos al estudiar el SiO_4 . Los modos de vibración de la molécula octaédrica son los que se dan en la figura 7.

De los 6 modos normales de vibración, 5 son degenerados (ν_3 , ν_4 , ν_5 y ν_6 triplemente y ν_2 doblemente). En el octaedro regular, tan sólo ν_3 y ν_4 son activos en infrarrojo. Si el octaedro se encuentra deformado, las vibraciones prohibidas pueden aparecer en IR, así como desdoblarse las degeneradas.

La estructura del ferrito bicálcico (C_2F) ha sido establecida por Bertaut, Blum y Sagnieres (22). La malla, como se ha dicho, es ortorrómbica y contiene 4 moléculas $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Sobre los 8 átomos de Fe de la malla, 4 forman tetraedros FeO_4 , mientras que la otra mitad está bajo forma de octaedros FeO_6 .

En el espectro del C_2F (figura 6) entre 550 y 750 cm^{-1} se observan las absorciones fuertes características del tetraedro FeO_4 . En la zona de frecuencias bajas, ($300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), hay también bandas de absorción intensas, que corresponden a vibraciones del octaedro

FeO_6 , fenómeno que está de acuerdo con la regla general, según la cual, las frecuencias de vibración de un grupo XO_n son tanto más bajas cuanto mayor es el número de coordinación "n" (18).

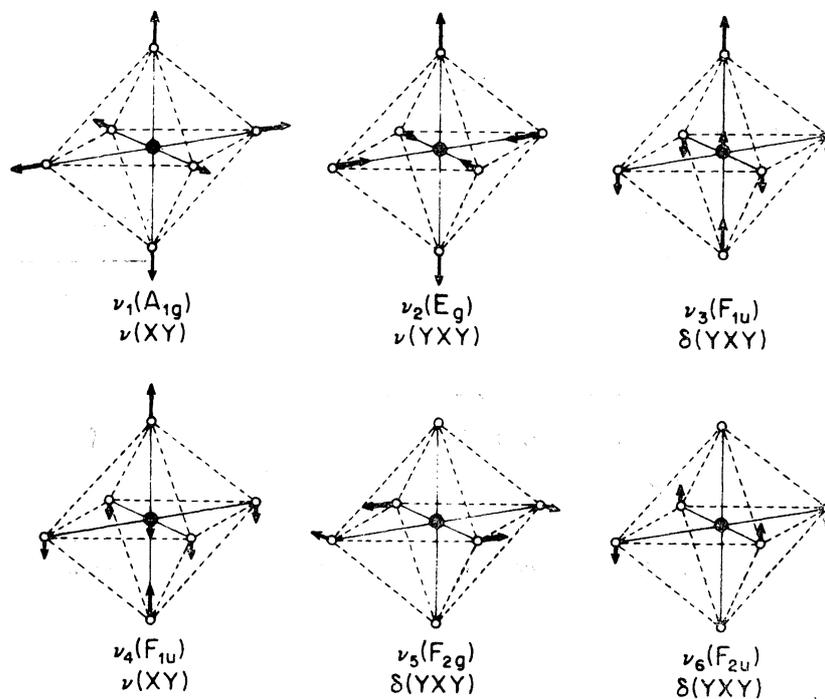


Fig. 7.—Modos normales de vibración de moléculas octaédricas.

Como se observa en el espectro de absorción del C_2F , sintetizado por nosotros, aparecen más bandas de las permitidas debido, como en otros casos, a la deformación de los octaedros FeO_6 y de los tetraedros FeO_4 del compuesto C_2F .

Por la comparación de los espectros IR del C_2F , C_6AF_2 y C_4AF se deduce que los tetraedros AlO_4 dan bandas al menos en la región comprendida entre 650 y 900 cm^{-1} , bandas que no aparecen en el caso del C_2F ; en el caso de C_6AF_2 (la "x" de la fórmula [1] tiene un valor de 0,66) aparecen absorciones que se hacen más intensas en el C_4AF ("x" = 0,50). Son destacables las bandas en 700 - 718 y 800 - 818 cm^{-1} , que con el aumento de Al en posición tetraédrica aumentan mucho en intensidad y se desplazan hacia mayor frecuencia. En el espectro del C_4AF (compuesto que, entre los estudiados, presenta la mayor cantidad de Al) aparece una banda poco neta hacia 760 cm^{-1} , que está ausente en el C_6AF_2 . Asimismo, en la zona de frecuencias de vibración de los octaedros de aluminio, la intensidad de la banda hacia 440 cm^{-1} aumenta mucho conforme lo hace el contenido de Al. Aparece un "hombro" hacia 570 cm^{-1} en el C_4AF que está ausente en el C_6AF_2 .

En definitiva y de acuerdo con Tarte (17), del estudio de los espectros IR del C_2F , C_6AF_2 y C_4AF , se deducen las conclusiones siguientes:

- 1.º En la zona del espectro comprendida entre 650 y 900 cm^{-1} aparecen bandas de vibración de los tetraedros AlO_4 .
- 2.º El aumento de la sustitución de Fe por Al se refleja en el espectro por la aparición de nuevas bandas de absorción (770 y 570 cm^{-1}) y desplazamiento de algunas de ellas hacia números de onda más altos.

3.º En la zona de las frecuencias de vibración de los octaedros AlO_6 el aumento en la cantidad de Al se refleja por el aumento de la intensidad de la banda a 440 cm^{-1} y el aumento (o aparición) de una banda débil, a 570 cm^{-1} .

En el cuadro 4 se dan las asignaciones realizadas en los compuestos C_2F , C_4AF_2 y C_6AF_2 .

CUADRO 4
Frecuencias de absorción de C_2F , C_4AF y C_6AF_2

	AlO_4	FeO_4	AlO_6	FeO_6
C_2F		700 599 578		438 390 350 320
C_4AF	810 760 718	650 610	570 520 440	410 328 310
C_6AF_2	800 702	650 602	522	412 325

Aluminato tricálcico (C_3A)

La estructura del C_3A y por lo tanto la coordinación del Al en el compuesto no ha sido confirmada todavía. Burdick y Day (11) han dado una serie de pruebas (refractividad molar, medida de la línea de emisión $\text{K}\alpha$ del Al e interpretación de espectro IR) que inducen a asignar al Al coordinación tetraédrica. Aisladamente, estas pruebas no pueden considerarse como definitivas, pero en conjunto son bastante sólidas.

Los autores realizan sobre el espectro IR un estudio comparativo con el del SiO_4 dando como conclusión la coordinación tetraédrica del Al, conclusión que presenta dos posibles errores (7):

- se considera el tetraedro de Al como “aislado”, estando en el C_3A “condensado”.
- en el caso hipotético de existir coordinación octaédrica, habría la posibilidad de que uniones Al-O del AlO_6 estuvieran fuertemente deformadas, lo que daría lugar a bandas de absorción en frecuencias relativamente elevadas ($700\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$), que generalmente corresponderían a modos de vibración ν_3 del tetraedro.

Tarte (8) apoya la coordinación tetraédrica del Al en el C_3A , demostrando que se puede sustituir isomórficamente el Al por el Si. Ya se ha dicho que el Si es siempre tetracoordenado. Asimismo demuestra que el Al no se puede reemplazar por el Cr, estando éste en coordinación octaédrica.

Como consecuencia de lo expuesto, la interpretación que damos del espectro IR del C_3A se basa en la coordinación tetraédrica del Al y aún cuando los tetraedros AlO_4 estén “condensados” (figura 3); se observa la similitud espectroscópica con los silicatos, lo que permite realizar la asignación de bandas conforme a los modos de vibración del grupo de simetría T_d , ya estudiados en el caso del SiO_4 . Las numerosas bandas observadas demuestran la deformación de los tetraedros AlO_4 . Las absorciones y su asignación se dan en el cuadro 5.

CUADRO 5
Frecuencias de vibración de las bandas correspondientes al C₃A

Frecuencia	Asignación	Frecuencia	Asignación
900 f		620 d	2 × 3130
862 f	γ ₃	588 d	no asignada
842 h		536 h	
817 m	2ν ₂ (2 × 412)	524 m	ν ₄
800 m	412 + 388	512 h	
786 m	2ν ₂ (2 × 388)	464 h	no asignada
758 h	no asignada	456 m	no asignada
740 F	ν ₁	412 f	
706 m		388 + 310	388 F
		310	no asignada

La banda más apropiada para la identificación del C₃A en el clínker y cemento portland es la situada a 740 cm⁻¹, por ser una de las más intensas y no presentarse solapada.

(Continuará)

BIBLIOGRAFIA

- (1) LEHMANN, H. und DUTZ, H.: Tonindustrie-Zeitung, 83, 215 (1959).
- (2) HUNT, C. M.: Tesis Doctoral, Maryland (EE.UU.) (1959).
- (3) MIDGLEY, H. G.: 4.º Simposio de la Química del Cemento. Washington, 487, (1960).
- (4) TAKEMOTO, K. y SAIKI, Y.: Gypsum and Lime 81, 4, (1966).
- (5) KASSNER, B. und HENNING, O.: Silikattechnik, 23, 4, (1972).
- (6) KASSNER, B. und HENNING, O.: Silikattechnik, 24, 1, (1972).
- (7) TARTE, P.: Revue de la Chimie Minerale. t1, 425, (1964).
- (8) TARTE, P.: Silicates Industriels, 31, 343, (1966).
- (9) TARTE, P.: Spectrochimica Acta, vol. 23A, 2127, (1967).
- (10) TARTE, P.: Silicates Industriels, vol. 33, 11, 333, (1968).
- (11) BURDICK, V. L. y DAY, D. E.: J. Amer. Ceram. Soc. 50, 97, (1967).
- (12) VOLANT, J.: Tesis Doctoral, París, (1964).
- (13) SAKURAI, T., SATO, T. y YOSHINAGA, A.: 5.º Simposio de la Química del Cemento, 300. Tokio (1968).
- (14) SATOU, S., TAMURA, T., TAKAHSHI, and MUTO, M.: Semento Gijutsu Nempo, 24 General Meeting, 8, mayo 1970.
- (15) WOERMANN, E. und EYSEL, W.: Zement-Kalk-Gips, 370-375, (1963).
- (16) TRIVIÑO, F.: Tesis doctoral. Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid (1970).
- (17) YAMAGUCHI, G., SUZUKI, K. and MIYABE, H.: Review of the 11 General Meeting, pg. 2, (mai 1957).
- (18) TARTE, P.: Mémoires de la Academie Royale de Belgique; Tome XXXV, fas 4a et 4b; Bruxelles (1965).
- (19) JEFFERY, J. W.: Acta Cryst. 5, 26, (1952).
- (20) MIDGLEY, C. M.: Acta Cryst. 5, 307, (1952).
- (21) JEFFERY, J. W.: La química de los cementos, pg. 166, Edit. Urmo, Bilbao (1967).
- (22) BERTAUT, E. F., BLUM, P. and SAGNIERES, A.: Acta Cryst. t. 12, 149, (1959).