

611 - 68

segregación de álcalis en pastas de cemento portland

F. TRIVIÑO, licenciado en Ciencias Químicas; jefe de la Sección de Espectrometría del Departamento de Química del Instituto "Eduardo Torroja"

resumen

En el presente trabajo se pone de manifiesto experimentalmente la formación y presencia de aphythitalita —sulfato doble de potasio y sodio en la relación $\text{SO}_4\text{K}_2/\text{SO}_4\text{Na}_2 = 3/1$ — en las pastas puras de cemento portland, desde el comienzo del fraguado de las mismas.

Se estudia el mecanismo de la citada formación, íntimamente relacionada con el proceso general de formación de eflorescencias salinas, a base de una emigración de sulfatos alcalinos hacia las partes externas de las pastas, en virtud de fenómenos de exudación equivalentes a arrastres capilares. Se sintetiza y aísla la aphythitalita por dos procedimientos y se obtiene su difractograma de rayos X, a efectos de su identificación y de la confirmación de los resultados experimentales obtenidos, así como de la interpretación de los mismos.

1 introducción

Las materias primas utilizadas en la industria del cemento, tales como las arcillas, margas y calizas, contienen cantidades apreciables de álcalis, sobre todo las primeras, y es normal que la proporción de potasio supere a la de sodio.

Tanto las materias primas citadas como el combustible empleado contienen azufre en distintas formas, que reacciona con los óxidos alcalinos dando sulfatos.

En el clínquer se conocen dos compuestos alcalinos: el $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ y el NC_8A_3 . Las propiedades ópticas del primero son similares a las del $\beta\text{-C}_2\text{S}$, del que se distingue por su diagrama de difracción de rayos X [(1) y (2)].

Nurse [(3), (4) y (5)] y Suzukawa [(6) y (7)] mantienen la teoría de que el potasio estabiliza la forma α — C_2S .

Bogue y Brownmiller (8) indican que las líneas de difracción de rayos X del NC_3A_3 son similares a las del C_3A , y que en el equilibrio de fases [(8) y (9)] cabe la posibilidad de que si hay un exceso de óxido de sodio, se forme el NC_3A_3 . Newkirk (10) concluye que los álcalis que no están en forma de sulfato, se encuentran formando en el clínquer los dos compuestos citados.

Calleja (11) aplica un cálculo potencial de los constituyentes del clínquer, en el que junto a los componentes mayores intervienen también los óxidos alcalinos y el SO_3 , al estudio de las heterogeneidades de distribución de dichos constituyentes en los gránulos del material. Considera que, con frecuencia, las circunstancias de composición del clínquer son tales que favorecen la formación de una disolución sólida de sulfatos alcalinos que corresponde a la fórmula $3\text{SO}_4\text{K}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Na}_2$.

En un estudio de los sulfatos de sodio, potasio y calcio, Bredig (13) estableció las líneas de difracción de la glaserita, $3\text{SO}_4\text{K}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Na}_2$, y los diagramas de fases de los sulfatos potásico-sódico entre 0 y 1.000°C .

En el sistema anhidro (12) los sulfatos sódico-potásicos fundidos pueden estar en cualquier relación; para temperaturas inferiores a 470°C aparece una serie de disoluciones sólidas estables a la temperatura ambiente con un contenido de sulfato potásico comprendido entre 44 y 75 moles por ciento. Su inestabilidad aumenta conforme el contenido en sulfato potásico se aproxima a 44 moles por ciento.

En disolución acuosa la homogeneidad del compuesto es menor, y oscila entre un 71 y un 75 % molar en sulfato potásico. Se admite como fórmula $(\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{K}, \text{Na})_3$; cristaliza en el sistema hexagonal y tiene color blanco cuando es puro.

Este compuesto ha sido estudiado mineralógicamente y existe en la naturaleza en dos formas: una, de elevado contenido de sodio, en los productos de origen volcánico, y otra, de elevado contenido en potasio, en los depósitos salinos. El citado compuesto se confunde, a veces, con productos de composición más sencilla, y recibe las denominaciones de: arcanita, sal del Vesubio, aftalosa, glaserita, aphthitalita y sulfato potásico.

En las eflorescencias se halla la aphthitalita acompañada de sulfato sódico decahidratado glauberita; en determinadas ocasiones se observa también tenardita, formada por pérdida de agua de cristalización de la glauberita, y también sulfato potásico, así como hidróxido y carbonato cálcicos.

En el clínquer, junto a los compuestos NC_3A_3 y $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$, se encuentran sulfatos de sodio y potasio. En las pastas fraguadas se observa el compuesto $3\text{SO}_4\text{K}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Na}_2$, si hay un exceso de álcalis.

Las fichas X-Ray Powder Data File de A.S.T.M. dan las líneas de cuatro compuestos, a saber: tres llamados aphthitalitas, con las referencias 6-0461, 6-0429 y 3-0723 y de un compuesto, $\text{SO}_4(\text{Na}, \text{K})_3$, de referencia 1-0978, cuya composición y líneas son análogas a las de la aphthitalita estudiada. Este compuesto, conforme se indicará, aparece frecuentemente en las pastas fraguadas (Cuadro I).

En cuanto al problema general de la heterogeneidad de composición de las pastas puras de cemento, e, incluso, de los morteros y hormigones, recientemente se han llevado a cabo trabajos que las ponen bien de manifiesto. En cuanto a las pastas puras, Calleja y Triviño (15) han demostrado, tanto por vía química como por difracción de rayos X, la existencia de tales heterogeneidades con un carácter general, y también por lo que se refiere en particular a los álcalis y a los sulfatos. En cuanto a los hormigones, Calleja, Tri-

CUADRO I

6-0429	Aphthitalitas 6-0461	3-0723	SO ₄ (Na, K) ₂ 1-0978	3SO ₄ K ₂ · SO ₄ Na ₂	Indice	I/I ₀
4,98	—	—	—	—	—	—
—	—	—	4,94	—	—	—
—	—	—	—	4,923	10,0	17
4,10	—	—	4,67	—	—	—
—	—	—	4,10	—	—	—
—	—	4,07	—	4,065	10,1	23
3,69	4,04	—	—	—	—	—
—	3,66	3,66	3,69	—	—	—
2,97	—	—	—	3,6645	00,2	45
—	—	2,95	2,95	—	—	—
—	2,92	—	—	2,9368	10,2	70
2,85	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2,84	—	—	—
—	—	2,83	—	2,8359	11,0	100
—	2,81	—	—	—	—	—
—	—	—	2,65	2,6457	11,1	5
—	—	—	—	2,4629	20,0	16
—	—	—	2,45	—	—	—
—	—	2,44	—	2,4351	00,3	32
—	2,42	—	—	—	—	—
2,34	—	—	2,33	—	—	—
—	2,32	2,32	—	2,3275	20,1	15
—	—	—	2,20	—	—	—
—	—	—	—	2,1866	10,3	3
—	—	2,14	—	—	—	—
2,09	—	—	—	—	—	—
—	—	2,04	2,04	2,0408	20,2	34
—	2,02	—	—	—	—	—
—	—	—	1,99	—	—	—
—	—	—	1,86	—	—	—
1,852	—	—	—	1,8503	12,0	3
—	—	1,84	—	1,8329	00,4	5
—	1,81	—	—	—	—	—
—	—	1,73	—	—	—	—
—	—	—	1,66	—	—	—
1,656	—	1,65	—	1,6543	12,2	8
—	—	1,64	1,64	1,6348	30,0	9
—	1,63	—	—	—	—	—
—	—	1,60	1,59	—	—	—
1,544	—	—	1,55	—	—	—
—	—	1,54	—	1,5382	11,4	4
1,471	—	1,47	1,47	1,4679	20,4	5
1,425	—	1,42	1,42	1,4180	22,0	4
—	1,406	—	—	—	—	—

viño y Bacle (16) han observado hechos análogos en todos los casos; ello es debido a fenómenos de segregación, exudación, difusión, etc., los cuales se dan de preferencia en circunstancias muy precisas, particularmente favorables.

2 parte experimental

2.1. Preparación de muestras

Las pastas se prepararon amasando los cementos A, B y C, cuyos análisis químicos se indican en el Cuadro II, con una cantidad de agua igual al 25 % de su peso, y se introdujeron seguidamente en un anillo de acero inoxidable acoplado en el portamuestras del aparato de difracción. La muestra, así dispuesta, se alisó mediante un vidrio de los denomina-

dos portaobjetos en microscopia, y a continuación se colocó en el goniómetro de difracción de rayos X para efectuar un difractograma por barridos oscilantes de una pequeña zona angular, durante el periodo de fraguado de la muestra.

CUADRO II

	Cemento A	Cemento B	Cemento C
P.F.	0,89	2,50	0,90
R.I.	0,39	0,80	6,90
SiO ₂	20,34	19,60	18,60
Al ₂ O ₃	6,77	6,30	6,40
Fe ₂ O ₃	3,56	4,00	3,10
CaO	64,22	61,40	58,40
MgO	2,15	1,90	2,40
SO ₃	0,89	2,40	2,60
Na ₂ O	0,14	0,19	0,16
K ₂ O	0,65	0,87	0,24
+ 3 % de yeso			
C ₃ S	55,77		
C ₂ S	16,27		
C ₃ A	11,92		
C ₄ AF	10,82		
SO ₄ Ca	0,26		
SO ₄ Na ₂	0,32		
SO ₄ K ₂	1,20		
Principio de fraguado:	2 h	3 h	3 h
Fin de fraguado:	6 h 30 min	4 h 10 min	7 h
Resistencia a 7 días:		224 kg/cm ²	325 kg/cm ²
Resistencia a 28 días:		451 kg/cm ²	458 kg/cm ²

A fin de que las condiciones de hidratación se asemejaran a las reales, las probetas se dejaron durante el registro y fraguado en contacto con la atmósfera del laboratorio, que era bastante seca, circunstancia que favorecía la evaporación.

2.2. Condiciones de empleo del aparato de rayos X

Se utilizó anticátodo de cobre, a tensión de 50 kV e intensidad de 20 mA, y se aplicó una discriminación asimétrica (18) para eliminar la fluorescencia del hierro. El registro goniométrico se realizó a velocidades distintas. Para identificación cualitativa se empleó la de 2°/min; pero en algunas ocasiones, para hacer estudios comparativos o para determinar la posición de las líneas, se llegó a ¼°/min. La constante de tiempo se disminuyó en lo posible y el "Rate Netor" se eligió de modo que las crestas de los picos correspondientes a los compuestos objeto de estudio, no se salieran de la gráfica y fueran lo más altas posible. Se empleó un portamuestras rotatorio, adaptado a la preparación especial de las muestras (17), para eliminar en lo posible los efectos de orientación.

2.3. Interpretación de las gráficas

Al identificar los compuestos en las gráficas obtenidas (figs. 1 y 2), junto a los compo-

nentes anhidros e hidratados del clínquer, se localizaron una serie de líneas, algunas de gran intensidad, las cuales comienzan a surgir a las dos horas de preparada la pasta, tiempo que coincide con el principio de fraguado de la misma.

Por eliminación de las líneas correspondientes a los componentes conocidos, tanto anhidros como hidratados, permanecen las líneas de un compuesto, de las cuales algunas se superponen a otras del clínquer, reforzándolas. Estas líneas reforzadas, junto con las líneas no interferidas de dicho compuesto, permiten su identificación.

El compuesto se identifica aproximadamente como el descrito en las fichas 3-0723 y 1-0978 de la A.S.T.M.; pero no puede asegurarse, puesto que existen algunas discrepancias, que se pueden apreciar en el Cuadro I.

Así, por ejemplo, la línea 10,0 no aparece en las registradas por Bredig-Ficha 3-0723; hay una pequeña diferencia en la línea 10,3; no aparece la línea a 1,60, por ser débil, y, en cambio, aparecen líneas en las posiciones 2,6457 Å, 2,4629 Å y 1,8503 Å.

A este compuesto se le denominó provisionalmente *aphthitalita*; como tal se le identificó posteriormente.

Conforme se ha indicado, se admite que la *aphthitalita* tiene como fórmula general $(\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{K}, \text{Na})_3$ y en un caso particular $3\text{SO}_4\text{K}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Na}_2$. En la bibliografía del cemento se cita varias veces la existencia de este compuesto [(1), (10), (11) y (14)]; si bien hipotéticamente ya que no se le identificó. En este trabajo se ha comprobado su existencia real en las pastas de cemento. La pequeña cantidad de sulfatos de sodio y potasio que contienen los cementos, así como su distribución, impiden la identificación de los mismos mediante difracción de rayos X. Cabe también la posibilidad de su formación, como combinación de los iones sulfato con los óxidos alcalinos liberados en la descomposición de los compuestos $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ y NC_8A_3 , durante el proceso de hidratación.

2.4. Estudio de la segregación de la *aphthitalita*

La aparición de la *aphthitalita* en los casos estudiados se interpreta como debida a la concentración superficial [(15) y (16)] de los sulfatos de sodio y de potasio y a la enorme tendencia que tiene dicho compuesto a formarse a partir de una disolución.

Como confirmación de ello, y para destacar el efecto de la emigración y concentración superficial de los sulfatos de sodio y de potasio, se efectuaron diversos ensayos, los cuales se citan a continuación.

En primer lugar, se probó la presencia de *aphthitalita* en los cementos A y B, de procedencia distinta, mientras que en otros cementos, tales como el C, no se pudo identificar, aun cuando las condiciones de humedad ambiente y modo de preparación de la pasta fueron similares. La gráfica de la figura 2, que permite comparar el cemento B anhidro e hidratado, pone de manifiesto la presencia de *aphthitalita*, según el criterio expuesto en 2.3. Los picos que sirven para identificarla son más débiles que los correspondientes al cemento A (fig. 1).

En segundo lugar, y con el fin de destacar la capacidad de emigración de los sulfatos alcalinos y su tendencia a concentrarse en la superficie de las pastas fraguadas (15), se realizó un registro (fig. 1) en la correspondiente al cemento A; en dicho registro se ponen de manifiesto los picos correspondientes a la *aphthitalita*. Posteriormente se eliminó la capa superficial de la probeta, mediante un papel de esmeril, y se repitió de nuevo el registro;

con superposición de ambas gráficas, se observa la desaparición casi total de las líneas de apthitalita, así como una hidratación menor de los componentes del clínquer.

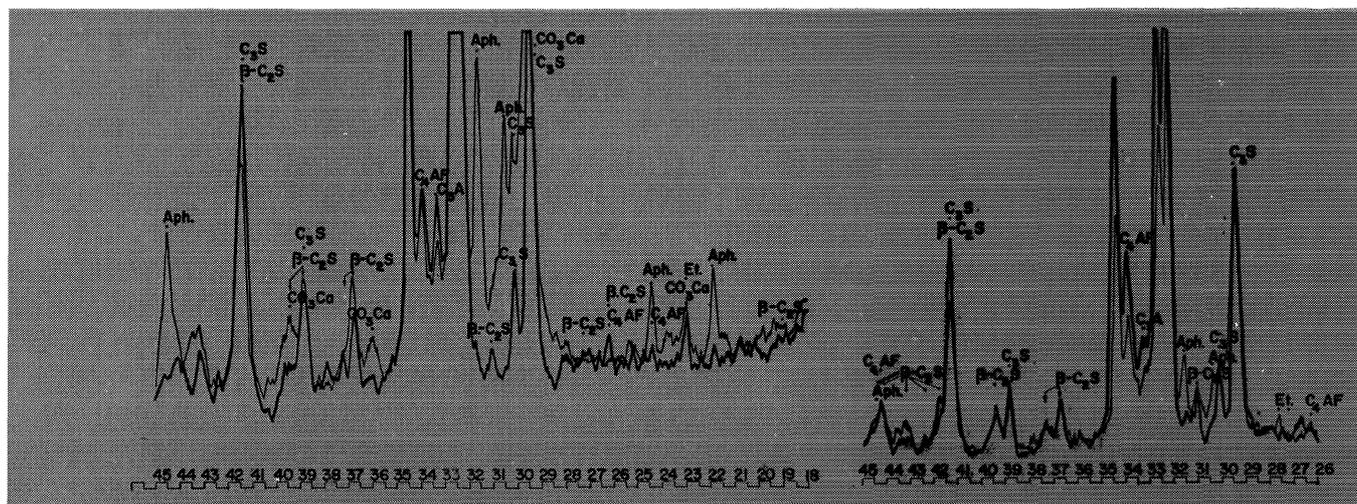


Fig. 1.—Cemento A, con 25 % de agua: Trazo grueso, zona interior; trazo fino, zona exterior de la pasta. Anticátodo de cobre; 50 kV, 20 mA; R.M.2; C.T.8; M 1; Velocidad goniómetro 1°/m; Velocidad carta, 20; Contador proporcional 1.730 V; Amplitud 25; Canal 16; Atenuación, 8; Portamuestras rotatorio; Rendijas 1.º-0,2-1.º. Aph. = apthitalita (3SO₄K₂ · SO₄Na₂); Et. = Ettringita.

Fig. 2.—Cemento B, con 25 % de agua: Trazo grueso, cemento anhidro; trazo fino, zona exterior de la pasta. Anticátodo de cobre; 50 kV, 20 mA; R.M.4; C.T.2; M 1; Velocidad goniómetro, 1.º/m; Velocidad carta, 20; Contador proporcional, 1.710 V; Amplitud, 25; Canal, 20; Atenuación, 8; Portamuestras rotatorio; Rendijas, 1.º-0,2-1.º. Aph. = Apthitalita; Et. = Ettringita.

En tercer lugar, para demostrar que la emigración de los sulfatos se debe a la evaporación del agua superficial, y que el agua contenida en el interior de la pasta se traslada a la superficie para restablecer el desequilibrio creado entre la sequedad superficial debida a la evaporación, y la humedad del interior de la pasta, se realizaron dos pruebas:

La primera consistió en disponer sobre la probeta un papel Mylar de un espesor de unas 6 micras, que impide la evaporación, pero no el registro por difracción de rayos X. Durante el proceso de fraguado de la pasta se deformó el papel, lo cual originó ligeros pliegues en la superficie de la probeta. Todo ello motivó la consiguiente variación en la posición angular de las líneas de las fases, si bien en ningún momento aparecieron las correspondientes a la apthitalita.

La segunda consistió en evitar la evaporación, mediante un aumento en la humedad del ambiente en contacto con la probeta; para ello, se cubrió con un papel Mylar el dispositivo de protección contra la radiación del difractor y se dispuso en su interior un algodón empapado en agua; de este modo se aisló la probeta del ambiente seco exterior y se impidió la evaporación del agua de la misma. Durante el proceso de fraguado no aparecieron los picos correspondientes a la apthitalita ni a otros sulfatos alcalinos.

2.5. Extracción de las sales solubles

El procedimiento seguido es elemental: se mezcló una cantidad de clínquer o cemento —según el caso— con otra igual de agua, se filtró el líquido sobrante de la pasta obtenida

y se concentró en baño de vapor de agua, evaporando hasta la sequedad. La cantidad empleada de cemento o de clínquer fue de 500 gramos, y la cantidad de líquido filtrado fue aproximadamente de unos 250 ml. Con el extracto sólido obtenido del cemento A, se efectuó la gráfica de la figura 5, en la que se identificaron los siguientes compuestos: hidróxido cálcico, sulfato potásico, aphthitalita y carbonato cálcico; este último procede de la carbonatación del hidróxido cálcico durante el proceso de concentración.

Se lavó el extracto con agua, y el color de la parte no disuelta pasó del amarillo al blanco. Se repitió el registro por difracción y sólo se observó la aparición de las líneas del sulfato potásico.

Se obtuvo una nueva gráfica del cemento A fraguado, cuyo extracto fue obtenido y tratado en la forma ya señalada, incluido el lavado con agua. Se encontró sólo sulfato potásico. Lo mismo sucedió con un extracto obtenido del clínquer A.

En los tres últimos casos apareció únicamente sulfato potásico, por permanecer en parte no disuelto después del lavado de los extractos, dada su menor solubilidad.

2.6. Formación de eflorescencias de sulfatos

Con el fin de poder explicar el mecanismo de la aparición de la aphthitalita e intentar obtenerla pura para comparar sus líneas características de separación con las de las fichas de la A.S.T.M. se prepararon diversas disoluciones, cuyas composiciones se indican en el Cuadro III. Las disoluciones se introdujeron en vasos de precipitados de 600 y 250 ml según los casos. En el interior de cada vaso se colocó un papel de filtro doblado sobre sí mismo y a su vez en ángulo recto, de forma que un extremo quedase fuera del vaso. De este modo la disolución ascendía por capilaridad hasta la zona exterior del papel de filtro en donde se evaporaba el disolvente. La disposición puede verse en las fotografías de las figuras 3 y 4.

CUADRO III

Muestra núm.	SO ₄ K ₂ gr	SO ₄ Na ₂ gr	ml de disolución	R	SO ₄ K ₂ / SO ₄ Na ₂	SO ₄ K ₂ M/l	SO ₄ Na ₂ M/l	Estado de la eflorescencia formada	Especies identificadas en la eflorescencia
1	5,80	28,40	600	1/6		0,0555	0,3332	Seco ambiente	Aph.SO ₄ Na ₂
2	11,00	28,40	600	1/3		0,1109	0,3332	"	Aph.SO ₄ Na ₂
3	23,20	28,40	600	2/3		0,2219	0,3332	"	Aph.SO ₄ Na ₂
4	34,80	28,40	600	1/1		0,3328	0,3332	"	Aph.SO ₄ Na ₂
5	34,80	18,90	600	3/2		0,3328	0,2218	"	Aph.SO ₄ Na ₂
6	34,80	11,83	600	3/1,25		0,3328	0,1388	"	Aph.SO ₄ Na ₂
7	34,80	9,50	600	3/1		0,3328	0,1114	"	Aph.SO ₄ Na ₂
8	34,80	7,10	600	4/1		0,3329	0,0833	"	SO ₄ K ₂ Aph.SO ₄ Na ₂
9	34,80	4,70	600	8/1		0,3328	0,0551	"	Aph.SO ₄ Na ₂
10	34,80	9,80	250	3/1		0,7988	0,2703	"	Aph.SO ₄ Na ₂
11	34,80	3,52	250	8/1		0,7988	0,0991	"	
12	34,80	3,52	250	8/1		0,7988	0,0991	Seco a 100° C*	Aph.SO ₄ K ₂
13	34,80	9,60	250	3/1		0,7988	0,2703	"	Aph.SO ₄ Na ₂
14	34,80	7,10	250	4/1		0,7988	0,1998	"	Aph.SO ₄ K ₂
15	34,80	7,10	250	4/1		0,7988	0,1999	En formación**	Aph.
16	34,80	14,20	250	2/1		0,7988	0,3999	"	Aph. Glaub
18	34,80	9,80	250	3/1		0,7988	0,2703	"	Aph. Glaub
17	34,80	3,52	250	8/1		0,7988	0,0991	"	SO ₄ Na ₂ -Aph. Glaub

* Seco a 100° C la eflorescencia húmeda.

** Eflorescencia húmeda.

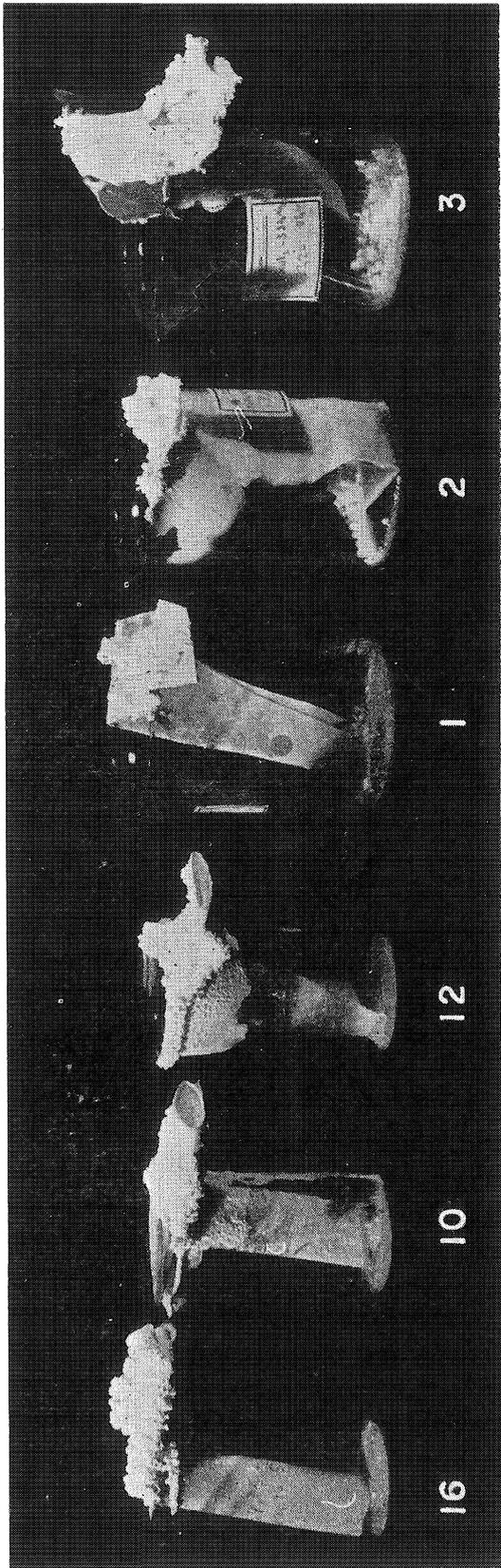


Fig. 3.

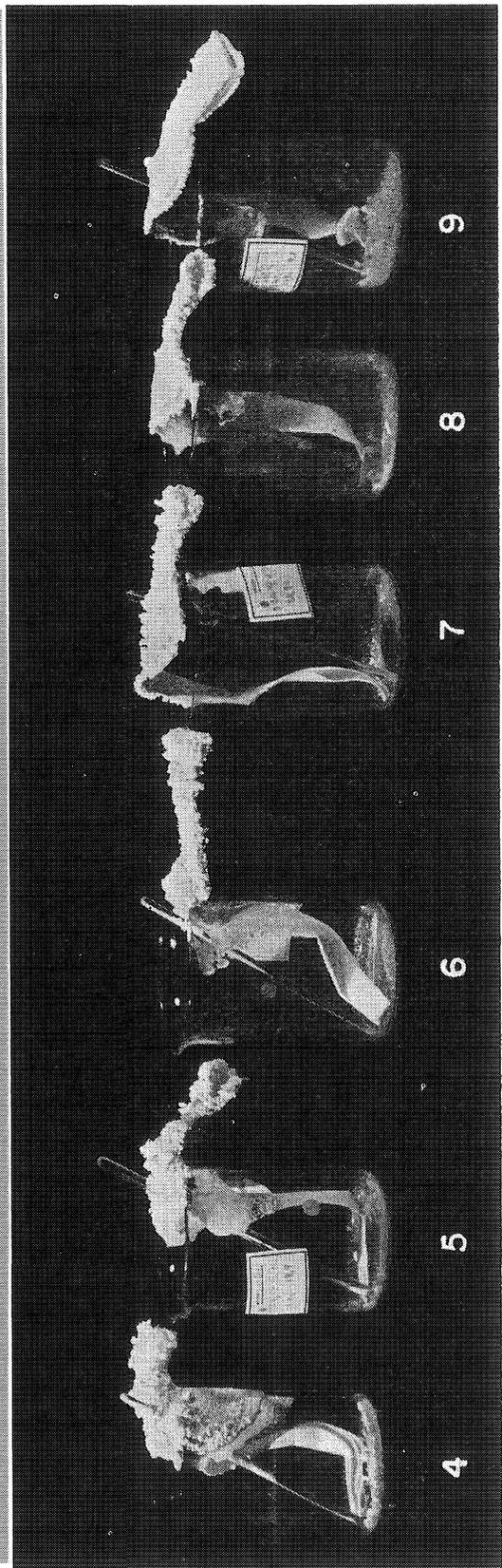


Fig. 4.

Durante el periodo de evaporación se formaron eflorescencias voluminosas, de tipo dendrítico cuando contenían glauberita. Las eflorescencias procedentes de disoluciones con elevado contenido de sulfato sódico se hacían más tarde frágiles y pulverulentas, e, incluso, se desprendían del papel de filtro, debido a la transformación de la glauberita en tenardita por deshidratación.

En las disoluciones que tenían una proporción elevada de sulfato potásico, las eflorescencias eran más sólidas y el papel de filtro quedaba rígido. En todos los casos, a las tres semanas se había evaporado todo el líquido.

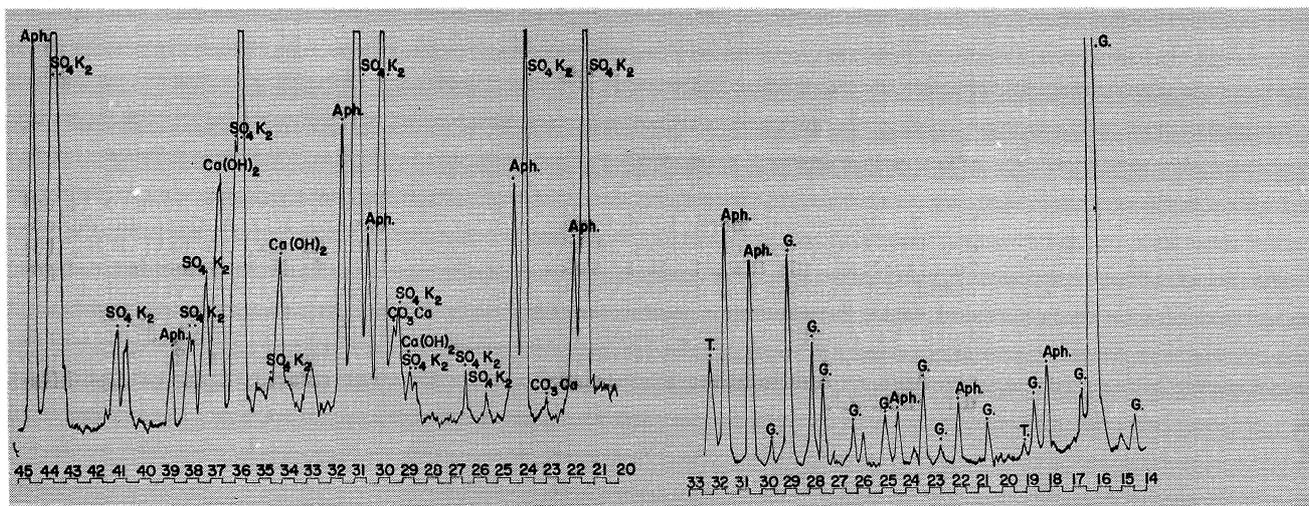


Fig. 5.—Extracto del cemento A; R.M. 2; C. T. 4; M 1. Aph. = Aphthitalita.

Fig. 6.—Muestra núm. 16 del cuadro III: Anticátodo de cobre; 50 kV, 20 mA; R.M., 16; C.T., 1; M 1; Velocidad del goniómetro, 1.º/m; Velocidad carta, 20; Contador proporcional, 1.610 V; Amplitud, 37,5; Canal, 24; Atenuación, 2; Porta-muestras rotario. Aph. = Aphthitalita; G = Glauberita ($\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$).

Las eflorescencias fueron identificadas por difracción de rayos X: a) durante la fase de formación (caso 16, fig. 6); b) después de desecadas a 100° C (caso 13, fig. 7), y c) después de desecadas al aire una vez se hubieron evaporado todos los líquidos de los vasos (caso 14, fig. 8).

La aphthitalita apareció en todos los casos. En las muestras ricas en sulfato sódico apareció, además, durante la evaporación del líquido, glauberita y, más tarde, al deshidratarse ésta, tenardita.

En las disoluciones ricas en sulfato potásico se identificó también ésta.

Al disponer las intensidades de los picos del sulfato sódico y de la aphthitalita, correspondientes a $2\theta = 19,00^\circ$ y $2\theta = 18,00^\circ$, respectivamente, por orden creciente de la relación $\text{SO}_4\text{Na}_2/\text{SO}_4\text{K}_2$ en la disolución de las muestras 1 al 9 del Cuadro III, se vió que la altura del pico del sulfato sódico en $2\theta = 19,00^\circ$ disminuía, de la muestra 1 a la 4 y de la 9 a la 7, mientras que la altura del pico de la aphthitalita en $2\theta = 18,00^\circ$ aumentaba, la formación máxima de aphthitalita se daba en las muestras 4, 5, 6 y 7 y la mínima de sulfato sódico en la 7, la cual correspondía a la relación 3/1 de sulfato potásico a sulfato sódico.

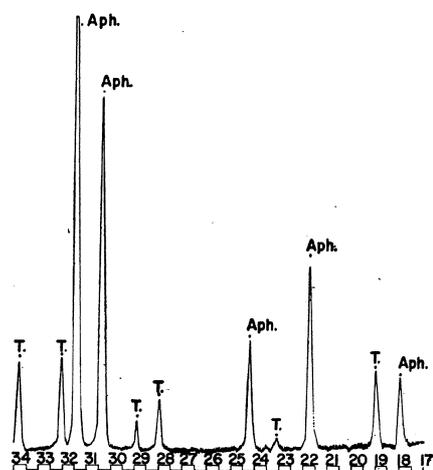


Fig. 7.—Muestra número 13 del cuadro III: Anticátodo de cobre; 50 kV, 20 mA; R.M., 16; C.T., 1; M 1; Velocidad del goniómetro, 1°/m; Velocidad carta, 20; Contador proporcional, 1.610 V; Amplitud, 37,5; Canal, 24; Atenuación, 2; Portamuestras rotatorio. Aph. = Aphthitalita; T = Tenarita (SO_4Na_2).

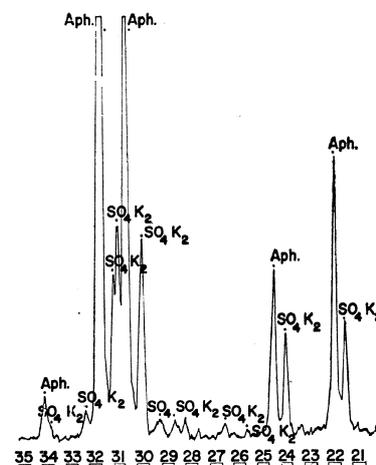


Fig. 8.—Muestra número 14 del cuadro III: Anticátodo de cobre; 50 kV, 20 mA; R.M., 16; C.T., 1; M 1; Velocidad del goniómetro, 1°/m; Velocidad carta, 20; Contador proporcional, 1.610 V; Amplitud, 37,5; Canal, 24; Atenuación, 2; Portamuestras rotatorio. Aph. = Aphthitalita.

En el caso de la muestra número 15 se obtuvo aphthitalita sin la presencia de otros sulfatos. Se pensó en aislar la aphthitalita de las otras mezclas de sulfato sódico y aphthitalita por disolución del sulfato sódico en agua, pues en tales condiciones puede permanecer parte de la aphthitalita sin disolverse. Se obtuvo una gráfica (fig. 9, línea gruesa) del producto aislado por dicho procedimiento.

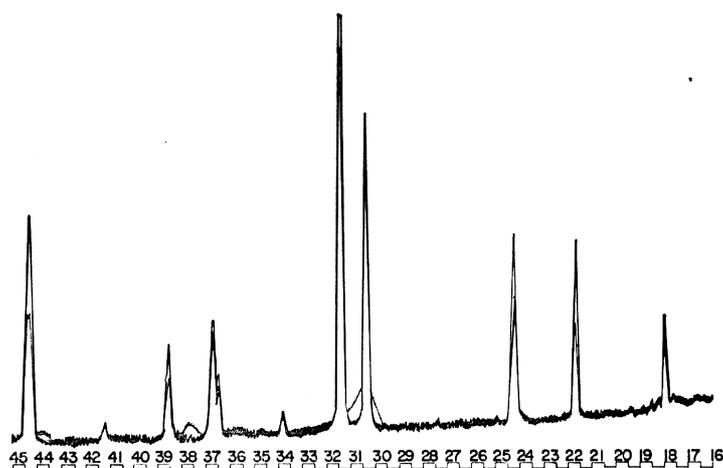


Fig. 9.—Aphthitalita: Línea gruesa: muestra obtenida por purificación de una mezcla de aphthitalita sulfato sódico; línea fina: muestra obtenida por fusión de una mezcla de sulfatos potásico-sódico en relación 3/1. Anticátodo de cobre; 50 kV, 20 mA; R.M., 16; C.T., 2; M 1; Velocidad del goniómetro, 1/4.°/m; Velocidad carta, 5; Contador proporcional, 1.640 V; sin discriminación; portamuestras rotatorio.

3 identificación de la aphthitalita

Con una relación molar de sulfatos potásico-sódico 3:1 se hizo una mezcla que se fundió a 1.300° C en un crisol de platino; la mezcla fundida se vertió sobre una tapa de platino y se enfrió rápidamente. Se efectuó un registro por difracción (fig. 9, línea fina), en la cual se observa la coincidencia de todas las líneas con la del producto obtenido por el procedimiento acabado de describir. Las líneas de la aphthitalita obtenida por fusión son menos intensas que las de la obtenida por disolución y cristalización (formación de eflorescencias) debido a que los cristales son menores en el primer caso.

Se efectuó el análisis mediante fotometría de llama de los dos productos obtenidos. El análisis fue el siguiente:

	K ₂ O %	Na ₂ O %	R $\frac{K_2O}{Na_2O}$
Muestra cristalizada....	42,00	9,50	4,42
Muestra fundida	42,00	9,50	
3SO ₄ K ₂ . SO ₄ Na ₂	42,53	9,32	4,56

4 conclusiones

1) Al principio del fraguado de pastas obtenidas con cementos de elevado contenido en álcalis, los sulfatos de potasio y sodio existentes dan origen a la aphthitalita, la cual se concentra en la superficie externa, así como en las fisuras y poros abiertos hacia el exterior, por un mecanismo de exudación o reflujo de líquido, particularmente en pastas muy fluidas (15).

2) Estas sales concentradas superficialmente durante el fraguado pueden concentrarse aún más en determinadas zonas-superficies de grietas —porosidades— por arrastre capilar de la disolución y evaporación del agua, fenómenos en los que intervienen los gradientes de concentración.

3) La tendencia a formarse aphthitalita, cuando se evapora una disolución que contenga sulfatos de potasio y de sodio es notable, aun cuando la relación molar de éstos en la disolución no sea la correspondiente a la aphthitalita.

4) El compuesto identificado como aphthitalita tiene la relación 3/1 de sulfato potásico a sódico, bien definida y correspondiente a un compuesto estable.

5) Se dan las líneas e intensidades I/I₀ del diagrama de difracción de este compuesto, obtenido en difractorio con un contador proporcional.

NOTA.—El autor hace constar su reconocimiento al Dr. J. Calleja, jefe del Departamento de Química del I.E.T.c.c. y al Lcdo. P. García de Paredes, jefe de la Sección de Estudios Especiales sobre Conglomerantes de dicho Departamento, por las valiosas sugerencias y orientaciones dadas para la realización de este trabajo.

bibliografía

- (1) TAYLOR, W. C. (1942): J. Res. nat. Bur. Stand., **29**, 437.
- (2) TAYLOR, W. C. (1941): J. Res. nat. Bur. Stand., **27**, 311.
- (3) NURSE, R. W. (1954): Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London, 1952, pág. 56. Cement and Concrete Association, London.
- (4) NURSE, R. W. (1962): Chemistry of Cement, Proceedings of the Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement, London, 1952, pág. 120, Cement and Concrete Association, London.
- (5) NURSE, R. W. (1954): Proceedings of Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London, 1952, pág. 169. Cement and Concrete Association, London.
- (6) SUZUKAWA, Y. (1956): Zement-Kalk-Gips, **9**, 345.
- (7) SUZUKAWA, Y. (1956): Zement-Kalk-Gips, **9**, 433.
- (8) BROWMILLER, L. T. and BOGUE, R. H. (1932): Amer. J. Sci., **23**, 501.
- (9) EUBANK, W. R. (1950): J. Res. nat. Bur. Stand., **44**, 175.
- (10) NEWKIRK, T. F. (1954): Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London, 1952, pág. 151. Cement and Concrete Association, London.
- (11) CALLEJA, J.: "Los álcalis en la estructura del clínquer de cemento portland". Revista de Ciencia Aplicada, **76**, pág. 398, 1960.
- (12) PALACHE, Ch., BERMAN, H. and FRONDEL, C.: System of Mineralogy, vol. II, págs. 400-403 (1951).
- (13) BREDIG, J.: Phys. Chem., **46**, 754 (1942).
- (14) PARIS, J. M. (1962): "La solubilidad de los álcalis del cemento de portland". Ion 251.
- (15) CALLEJA, J. y TRIVIÑO, F.: "El agrietamiento superficial de las pastas puras de cemento: Una interpretación. *Materiales de construcción: Últimos avances (I.E.T.c.c.)*", núm. 116, octubre-diciembre 1964.
- (16) CALLEJA, J., TRIVIÑO, F. y BACLE, B.: "Heterogeneidades de composición química en el hormigón". *Revista de Ciencia Aplicada*. En prensa, 1966.
- (17) TRIVIÑO, F., SAGRERA, J. y CALLEJA, J. (1964): "Últimos avances de la construcción", núm. 113.
- (18) TRIVIÑO, F. y SAGRERA, J.: "Discriminación por altura de impulsos". Monografía 242, del I.E.T.c.c., Madrid, 1964.