

666.94.014 = 60

611 - 60

## los álcalis en la estructura del clínker de cemento portland

(Continuación)

J. CALLEJA, Dr. en Ciencias

### 3. Resultados

Los resultados obtenidos en la determinación de sodio y potasio en las muestras 1 a 22 se exponen en el cuadro 3, en el que se indican los contenidos por ciento de óxido sódico y óxido potásico de cada una, así como la suma de ambos y el conjunto de álcalis expresado como óxido sódico.

Las columnas VII, VIII, IX y X son, respectivamente, los productos de los valores de las III, IV, V y VI por los correspondientes de la II. Esta contiene los pesos de cada muestra. Se calcularon estos productos, así como sus sumas, para poder determinar una media ponderal de los contenidos de álcalis, por separado y en conjunto, de todas las muestras, dividiendo, para ello, las sumas de las columnas VII, VIII, IX y X por la de la II.

Estas medias están indicadas en la correspondiente columna, en la parte inferior del cuadro.

Para apreciar con mayor claridad los resultados expuestos en el cuadro 3, se han construido los gráficos de las figuras 1, 2 y 3, que representan, respectivamente, los contenidos porcentuales de  $\text{Na}_2\text{O}$ , de  $\text{K}_2\text{O}$  y de la suma de ambos (como tal y expresada como  $\text{Na}_2\text{O}$ ), de cada muestra.

Por otra parte, en el gráfico de la figura 4 se han representado, en ordenadas, los radios  $r_n$  y los espesores  $E_n$  y  $e_n$  calculados según 2.2 y puestos de manifiesto en el cuadro 2; en abscisas, los tantos por ciento analíticos de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  del cuadro 3. Sobre el propio eje de abscisas están los valores correspondientes a la muestra 22 (núcleo convencional de los gránulos de clínker). Los valores de las restantes muestras se han asignado a la parte central de las respectivas zonas de los gránulos, separadas por los sucesivos desgastes en el molino.

Se obtienen así cuatro líneas rectas, cada una de las cuales recoge la fluctuación de los puntos correspondientes a cada uno de los cuatro conceptos analíticos representados en el gráfico. También se han representado en éste líneas de puntos normales al eje de abscisas, que corresponden a las medias analíticas del cuadro 3 y a los valores analíticos de la muestra 22.

CUADRO 3

(I) Muestra número	(II) Peso de la muestra (g)	(III) Na <sub>2</sub> O (%)	(IV) K <sub>2</sub> O (%)	(V) Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O (%)	(VI) Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O como Na <sub>2</sub> O (%)	(VII) (II) × (III)	(VIII) (II) × (IV)	(IX) (II) × (V)	(X) (II) × (VI)
1	7,0348	0,08	1,00	1,08	0,74	0,563	7,035	7,598	5,206
2	7,2340	0,07	0,90	0,97	0,66	0,506	6,511	7,017	4,774
3	6,6086	0,07	0,87	0,94	0,64	0,463	5,749	6,212	4,230
4	4,5153	0,06	0,87	0,93	0,63	0,271	3,928	4,199	2,846
5	4,7839	0,07	1,00	1,07	0,73	0,334	4,784	5,118	3,492
6	4,5972	0,06	0,96	1,01	0,685	0,276	4,367	4,643	3,149
7	4,5991	0,05	1,00	1,05	0,71	0,230	4,599	4,829	3,265
8	5,2630	0,085	1,15	1,215	0,82	0,341	6,041	6,382	4,307
9	4,8772	0,05	1,00	1,05	0,71	0,244	4,877	5,121	3,463
10	4,7018	0,05	1,00	1,05	0,71	0,235	4,702	4,937	3,338
11	4,5404	0,045	1,17	1,215	0,815	0,203	5,312	5,515	3,700
12	4,9502	0,07	1,00	1,07	0,73	0,347	4,950	5,297	3,614
13	6,0952	0,06	0,96	1,02	0,69	0,366	5,851	6,217	4,206
14	11,3014	0,06	1,00	1,06	0,72	0,678	11,301	11,979	8,137
15	9,4519	0,055	1,195	1,25	0,84	0,520	11,295	11,815	7,940
16	4,8915	0,07	1,16	1,23	0,835	0,342	5,889	6,031	4,084
17	6,3470	0,06	1,18	1,24	0,84	0,381	7,489	7,870	5,331
18	5,4030	0,075	1,255	1,33	0,90	0,405	6,781	7,186	4,863
19	5,0986	0,045	1,25	1,295	0,87	0,229	6,373	6,602	4,436
20	4,1221	0,05	1,37	1,42	0,95	0,206	5,647	5,853	3,915
21	3,0305	0,055	1,36	1,415	0,95	0,167	4,121	4,288	2,879
22	18,2633	0,07	1,40	1,47	0,99	1,278	25,569	26,847	18,081
Σ =	137,7	—	—	—	—	8,585	152,971	161,556	109,265
Σ/137,7 =	1	—	—	—	—	0,06	1,11	1,17	0,79
Medias:		0,06	1,11	1,17	0,79				

Los resultados de los análisis completos de las muestras 2, 4, 5, 7, 12, 13, 14, 19 y 22 se exponen en el cuadro 4. En él se indican también los valores medios correspondientes a las muestras 2, 4, 5, 7, 12, 13, 14 y 19 de la zona de los gránulos considerada como cortical, a fin de compararlos con los de la muestra 22 considerada como nuclear.

#### 4. Discusión de los resultados

Dado que las muestras numeradas de 1 a 22 corresponden por este orden a zonas cada vez más internas de los gránulos de clinker (la 22 representa convencionalmente la zona nuclear), la figura 1 y la curva I de la figura 4 ponen de manifiesto que el contenido de óxido sódico apenas varía sustancialmente en dichas zonas, ya que los valores fluctúan a ambos lados de una recta sensiblemente paralela al eje de las abscisas, o al de las ordenadas, respectivamente. Se aprecia igualmente que tampoco existe una diferencia notoria entre cualquiera de los contenidos de óxido sódico en las zonas exteriores (o el valor medio de todos ellos incluido el del núcleo: 0,06 %) y el contenido de 0,07 % correspondiente al núcleo de los gránulos (cuadro 3, muestra 22).

La figura 2 y la curva II de la figura 4 señalan para el óxido potásico una tendencia a ser más abundante en zonas cada vez más profundas de los gránulos, dada la inclinación de las rectas que recogen la fluctuación de los puntos en ambos casos. Al mismo tiempo existe una diferencia (siempre negativa) entre cualquiera de los contenidos de óxido potásico en las zonas exteriores (o el valor medio de todos ellos incluido el del núcleo: 1,11 %) y el contenido de 1,40 % correspondiente exclusivamente al núcleo de los gránulos (muestra 22).

La figura 3 y las curvas III y IV de la figura 4 ponen de relieve para los óxidos sódico y potásico considerados en conjunto, bien como suma, o bien como total expresado como óxido sódico, lo mismo que ya queda dicho a propósito del óxido potásico.

Por último, consideradas las cifras medias de 0,06 y 1,11 para los tantos por ciento de óxido sódico y potásico en los gránulos, se ve que, en el caso estudiado, ambos se hallan

en una relación aproximada de 1 a 20. Esta proporción tiende a ser tanto menor cuanto más profunda es la zona de los gránulos.

Explicada la presencia de álcalis en el clínker exclusivamente por su existencia en las materias primas, ya que al emplear fuel-oil para la clínkerización este combustible no aporta cenizas ni, por lo tanto, elementos alcalinos con ellas, hay que tener en cuenta que una parte de los álcalis del crudo se volatiliza en el horno. La cuantía de la parte volatilizada depende del proceso de fabricación y del tipo de horno, fundamentalmente, siendo lógico que en el proceso de clínkerización por vía húmeda, en el que se utilizan hornos más largos y con zonas de cadenas y otros artificios destinados a facilitar la evaporación del agua de la pasta cruda, la eliminación de álcalis sea menor que en el proceso de vía seca.

Dentro de este proceso, la vaporización de álcalis depende también del tipo de horno (Lepol de simple o doble paso, rotatorio corriente), de la forma de alimentación (material granulado o en polvo) y de la cuantía del retorno al crudo de alimentación, del polvo formado en el horno.

Cuando la alimentación del horno se hace en forma de nódulos (obtenidos en platos o tambores granuladores), la eliminación de los álcalis depende del tamaño de los gránulos en dos aspectos. Por una parte, en el gránulo situado en la zona de clínkerización del horno existe un gradiente de temperatura entre la periferia (donde es mayor) y el núcleo (que no llega a alcanzar la correspondiente a la parte externa). Por lo tanto, la volatilización de los álcalis, en razón a la temperatura, es más fácil y completa en la zona cortical de los nódulos.

Por otra parte, los álcalis del núcleo de los gránulos se eliminarán mejor cuanto menor sea el espesor de material que han de atravesar, es decir, cuanto más pequeño sea el gránulo.

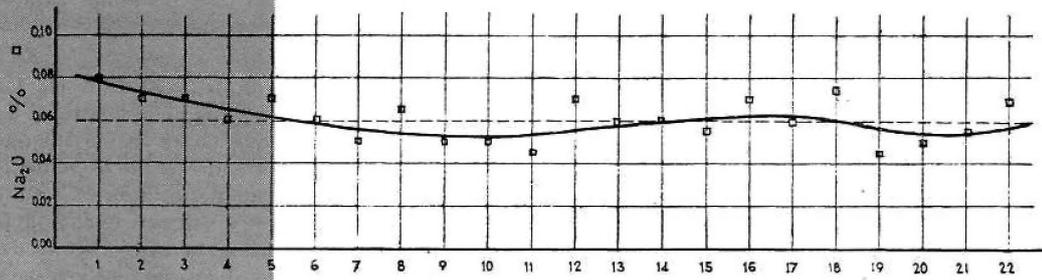
Respecto de las eliminaciones relativas del óxido sódico y del potásico, dependerán, en primera aproximación, de las volatilidades de ambos. La del óxido potásico es menor que la del óxido sódico. Por ello se observa una mayor proporción de óxido potásico que de sódico en el polvo de chimenea de las fábricas, y también una mayor abundancia del primero en las zonas interiores que en las exteriores de los gránulos de clínker.

En cuanto a la influencia de los álcalis del clínker granulado, en la composición potencial de éste según las distintas zonas, si se admite la formación de  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KC_{23}S_{12}$  y  $NC_3A_3$  a expensas de los álcalis, la cuantía de la modificación aparente experimentada por la composición potencial del clínker en sus zonas cortical y nuclear viene determinada por los siguientes cálculos, en los que se han tenido en cuenta sólo dos cifras decimales:

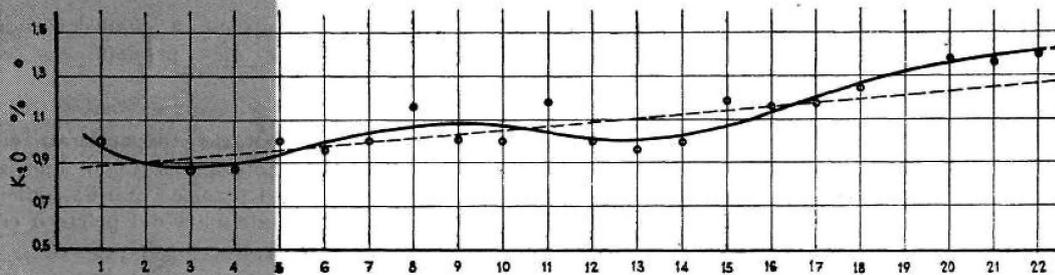
En el núcleo (muestra 22) hay 1,4 % de  $K_2O$  y 0,07 % de  $Na_2O$ . Dado que el contenido de  $SO_3$  del clínker fué de 0,7 % (cifra elevada atribuible al alto contenido de azufre del fuel-oil utilizado para la cocción), 0,07 % de  $Na_2O$  fija 0,09 % de  $SO_3$ , para formar 0,16 % de  $Na_2SO_4$ , dejando el 0,61 % restante disponible para fijar 0,72 % de  $K_2O$  y formar 1,33 % de  $K_2SO_4$ . El 0,68 % restante de  $K_2O$  fija 14,97 % de  $C_2S$  y forma 15,25 % de  $KC_{23}S_{12}$  y 0,40 % de  $CaO$  libre.

CUADRO 4

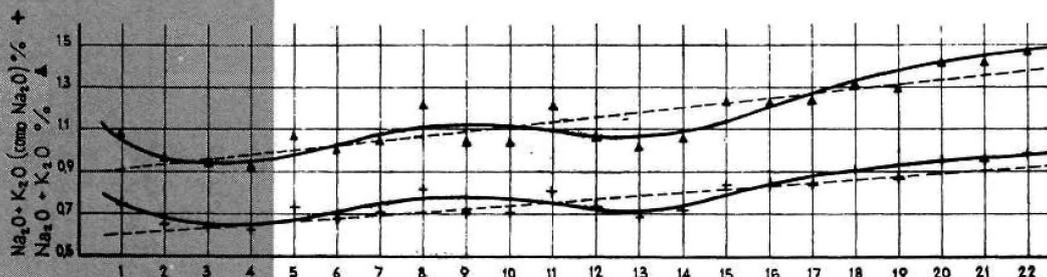
COMPOSICION %	M U E S T R A								Medias 2 — 19	22
	2	4	5	7	12	13	14	19		
Residuo insoluble	0,23	0,23	0,28	0,21	0,23	0,29	0,25	0,24	0,25	0,63
Silice ( $SiO_2$ )	20,89	20,80	20,63	20,65	20,69	20,84	20,55	20,42	20,68	20,22
Alúmina ( $Al_2O_3$ )	6,88	6,86	6,85	6,86	6,85	6,79	6,70	6,69	6,81	6,81
Oxido férrico ( $Fe_2O_3$ )	4,71	4,71	4,72	4,77	4,94	4,75	4,83	4,66	4,76	4,48
Cal ( $CaO$ )	64,34	64,60	64,38	64,35	64,39	64,28	64,64	64,63	64,45	64,20
Magnesia ( $MgO$ )	1,44	1,36	1,47	1,40	1,34	1,44	1,34	1,50	1,41	1,43
Anhídrido sulfúrico ( $SO_3$ )	0,42	0,51	0,59	0,59	0,49	0,60	0,63	0,56	0,55	0,70
Oxido sódico ( $Na_2O$ )	0,07	0,06	0,07	0,05	0,07	0,06	0,06	0,045	0,06	0,07
Oxido potásico ( $K_2O$ )	0,90	0,87	1,00	1,00	1,00	0,96	1,00	1,25	1,00	1,40
Cal libre	99,68	99,99	99,59	99,88	100,00	100,01	100,00	99,985	99,97	99,94
	0,23	0,00	0,60	0,00	0,02	0,00	0,00	0,000	0,03	1,77



MUESTRA Núm.



MUESTRA Núm.



MUESTRA Núm.

Esta cal libre se combina con 1,25 % de C<sub>2</sub>S y forma 1,65 % de C<sub>3</sub>S. Así, pues, la acción aparente del óxido potásico en el núcleo de los gránulos consiste en rebajar en un 16,22 % el contenido de C<sub>2</sub>S, y en elevar en un 15,26 % y en un 1,65 %, respectivamente, los contenidos de KC<sub>23</sub>S<sub>12</sub> y C<sub>3</sub>S.

Puesto que la relación ponderal Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el compuesto 3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es 0,27173 y la relación ponderal Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el caso presente es 0,12, quiere decirse que no hay óxido sódico suficiente para formar dicho compuesto estequiométrico y, por lo tanto, tampoco para formar el NC<sub>2</sub>A<sub>3</sub> a expensas del C<sub>2</sub>A.

En conjunto, la acción de ambos álcalis en la zona nuclear de los gránulos del clínker estudiado puede resumirse así:

Aumento del C <sub>2</sub> S en un	1,65 %
Formación de KC <sub>23</sub> S <sub>12</sub> en un	15,25 %
Formación de NC <sub>2</sub> A <sub>3</sub> en un	0,00 %
Disminución del C <sub>2</sub> S en un	16,22 %
Disminución del C <sub>2</sub> A en un	0,00 %
Formación de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en un	0,16 %
Formación de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en un	1,33 %

Repetiendo cálculos análogos para la zona cortical de los gránulos (muestras 2, 4, 5, 7, 12, 13, 14 y 19), que por término medio contiene 0,55 % de SO<sub>3</sub>, 1,00 % de K<sub>2</sub>O y 0,06 % de Na<sub>2</sub>O, la acción aparente de los álcalis en dicha zona es la siguiente: 0,06 % de Na<sub>2</sub>O fija 0,08 % de SO<sub>3</sub> para formar 0,14 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dejando el 0,47 % restante disponible para fijar 0,56 % de K<sub>2</sub>O y formar 1,03 % de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El 0,44 % de K<sub>2</sub>O restante fija 9,74 % de C<sub>2</sub>S y forma 9,92 % de KC<sub>23</sub>S<sub>12</sub> y 0,26 % de cal libre. Esta se combina con 0,81 % de C<sub>2</sub>S y forma 1,08 % de C<sub>3</sub>S.

CUADRO 5

	MUESTRAS											Medias z=19
	2	4	5	7	12	13	14	19	22			
r	2,03668	1,60194	1,59391	1,55012	1,91919	1,48915	1,47221	2,00110	1,69634	1,82915		
K <sub>2</sub> O	0,89431	0,90515	0,90386	0,92939	0,90386	0,91327	0,91645	0,94814	0,91645	0,92940		
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,78474	0,84806	0,84576	0,83055	0,81649	0,87085	0,87700	0,89822	0,89811	0,87086		
(1-K <sub>2</sub> )SO <sub>3</sub>	0,09041	0,07749	0,09041	0,06457	0,09041	0,07749	0,07749	0,05912	0,07749	0,09041		
K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,32959	0,43251	0,49939	0,52542	0,39959	0,52251	0,55251	0,50138	0,47251	0,60990		
C <sub>2</sub> S	49,19	52,01	52,46	52,04	51,65	50,81	54,97	56,23	52,45	48,25		
C <sub>3</sub> S	22,86	20,48	19,65	20,03	20,44	21,50	17,53	18,21	19,80	21,65		
C <sub>2</sub> A	10,27	10,22	10,18	10,12	9,80	9,97	9,59	9,85	10,00	10,47		
C <sub>3</sub> A	14,32	14,32	14,35	14,30	15,02	14,44	14,68	14,17	14,47	13,82		
R. 1.	0,23	0,23	0,28	0,21	0,23	0,29	0,25	0,24	0,25	0,63		
MgO	1,44	1,36	1,47	1,40	1,34	1,44	1,34	1,50	1,41	1,43		
SO <sub>3</sub>	0,42	0,51	0,59	0,59	0,49	0,60	0,63	0,56	0,55	0,70		
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,06	0,07	0,05	0,07	0,06	0,06	0,045	0,06	0,07		
K <sub>2</sub> O	0,90	0,87	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	1,25	1,00	1,40		
CaO 1.	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	1,77		
Total	99,33	100,06	100,05	99,94	100,04	100,07	100,05	100,055	100,02	99,99		
C <sub>2</sub> S	50,43	52,88	53,45	52,97	52,93	51,65	55,82	57,83	53,52	49,90		
C <sub>3</sub> S	19,62	11,83	9,79	10,88	7,78	13,23	9,14	0,46	9,18	5,36		
C <sub>2</sub> A	10,27	10,22	10,18	10,12	9,80	9,97	9,59	9,85	10,00	10,47		
C <sub>3</sub> A	14,32	14,32	14,35	14,30	15,02	14,44	14,68	14,17	14,47	13,82		
NC <sub>2</sub> A <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
KC <sub>23</sub> S <sub>12</sub>	11,46	8,07	9,21	8,53	11,84	7,71	7,82	14,74	9,92	15,28		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,16	0,11	0,16	0,11	0,16	0,14	0,14	0,10	0,14	0,16		
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,72	0,94	1,09	1,14	0,87	1,14	1,26	1,09	1,03	1,33		
R. 1.	0,23	0,23	0,28	0,21	0,23	0,29	0,25	0,24	0,25	0,63		
MgO	1,44	1,36	1,47	1,40	1,34	1,44	1,34	1,50	1,41	1,43		
CaO 1.	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	1,77		
Total	99,87	99,99	99,98	99,86	99,97	100,00	99,98	99,98	99,95	99,93		

CUADRO 6

%	Núcleo	Corteza
C <sub>2</sub> S	- 3,62	+ 3,62
C <sub>3</sub> S	- 3,82	+ 3,82
C <sub>2</sub> A	=	=
C <sub>3</sub> A	=	=
NC <sub>2</sub> A <sub>3</sub>	=	=
KC <sub>23</sub> S <sub>12</sub>	+ 5,34	- 5,34
C <sub>2</sub> S + KC <sub>23</sub> S <sub>12</sub>	+ 1,52	- 1,52
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 0,02	- 0,02
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+ 0,30	- 0,30
R. 1.	+ 0,38	- 0,38
MgO	+ 0,02	- 0,02
CaO libre	+ 1,74	- 1,74

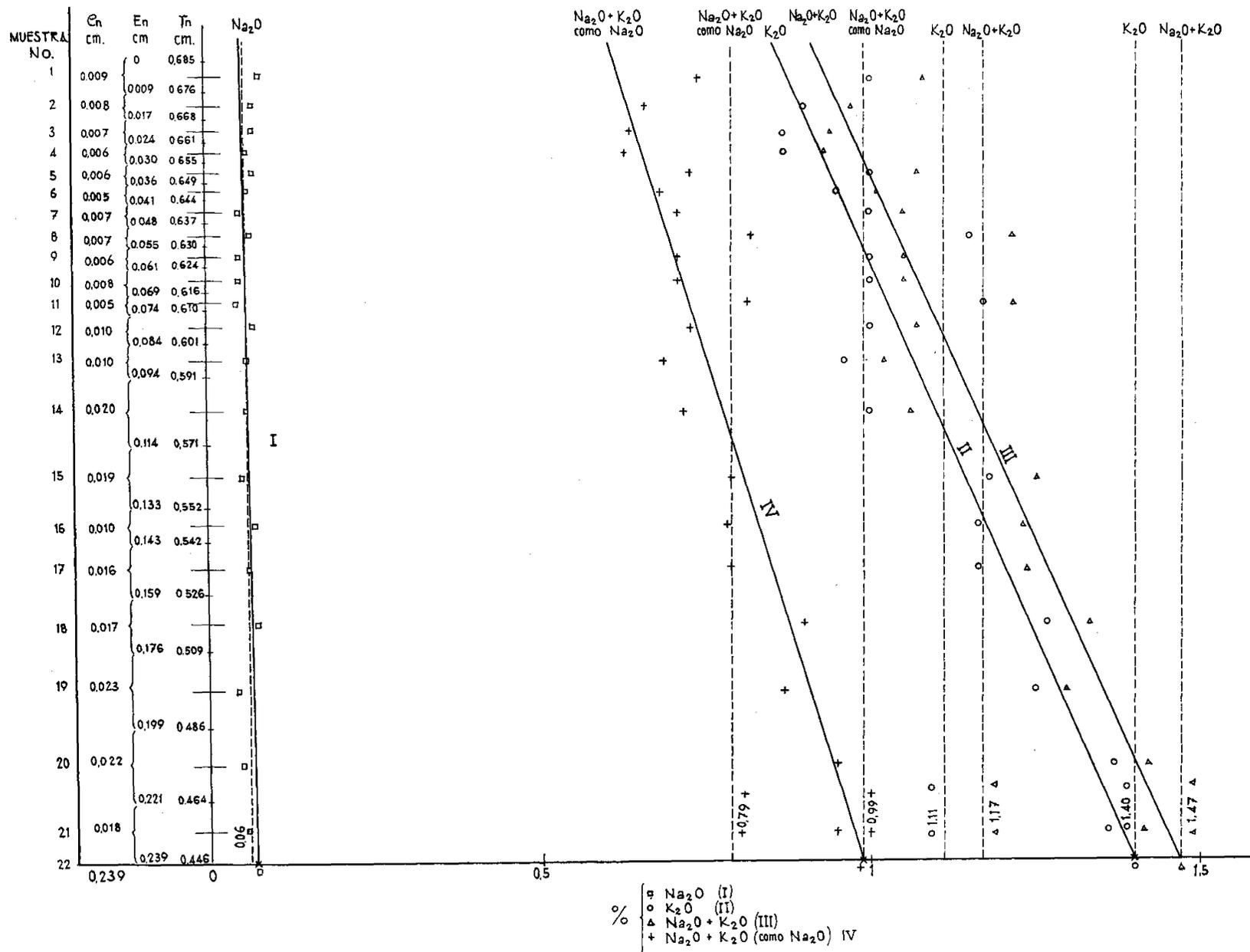
En conjunto, la acción de los álcalis en la zona cortical de los gránulos del clínker estudiado puede resumirse así:

Aumento del C <sub>2</sub> S en un	1,08 %
Formación de KC <sub>23</sub> S <sub>12</sub> en un	9,92 %
Formación de NC <sub>2</sub> A <sub>3</sub> en un	0,00 %
Disminución del C <sub>2</sub> S en un	10,56 %
Disminución del C <sub>2</sub> A en un	0,00 %
Formación de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en un	0,14 %
Formación de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en un	1,03 %

Por lo tanto, el balance de las cifras así calculadas acusa, por razón de los álcalis, un aparente exceso en la zona nuclear con relación a la cortical, de 0,57 % de C<sub>2</sub>S, 5,33 % de KC<sub>23</sub>S<sub>12</sub>, 0,02 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,30 % de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y un defecto aparente de 5,66 % de C<sub>2</sub>S.

Admitiendo como análogos, a efectos de constitución del clínker, el C<sub>2</sub>S y el KC<sub>23</sub>S<sub>12</sub>, resultaría para la zona nuclear un defecto del 0,97 % respecto del constituyente bicálcico y para la periférica un defecto de 0,64 % respecto del citado constituyente. Es decir, la diferencia 0,33 % resultaría a favor de la zona cortical. Esto no modifica en nada el hecho ya señalado y explicado (83) (84) de que particularmente en un clínker granulado sobre el cual no ha habido incorporación de cenizas en su parte periférica (como es el caso presente), existen razones para que ésta sea más abundante en C<sub>2</sub>S que el núcleo. La razón estriba en que, frente a esta pequeña acción de los álcalis, la de la cal libre concentrada en el núcleo de los gránulos (82) es mucho más importante.

Hay que tener también en cuenta que, si bien el C<sub>2</sub>S y KC<sub>23</sub>S<sub>12</sub> pueden considerarse como equivalentes por lo que se refiere a propiedades hidráulicas, no lo son en cuanto a capacidad para transformarse en C<sub>3</sub>S, pues el segundo no es transformable. Al ser más abundante en la zona nuclear de los gránulos y más escaso, por lo



tanto, el  $C_2S$ , en determinadas circunstancias es posible que existan mayores dificultades de formación de  $C_3S$  en el núcleo que en la zona cortical.

Así lo ponen de manifiesto los resultados del cuadro 5 en el que, a partir de los datos del cuadro 4, y mediante las ecuaciones correspondientes al sistema  $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$  para  $r > 1$  (véase 1), se han calculado las composiciones potenciales de las muestras señaladas, con y sin la consideración de los álcalis y del  $SO_3$ . Véase que a causa de la escasa proporción del óxido sódico no se forma en ningún caso  $NC_3A_3$ .

En el cuadro 6 se indican los defectos (—) y excesos (+) relativos del núcleo y de la corteza en cuanto a los constituyentes determinados por cálculo.

Se observa que, por todos conceptos, es más favorable la composición correspondiente a la zona cortical de los gránulos, sin que en ningún caso compense el incremento de  $C_3S$  producido en el núcleo por acción de los álcalis, ya que este incremento es más que neutralizado por el efecto opuesto de la cal libre.

## 5. Conclusiones

1.ª Desde el punto de vista de la reacción árido-álcalis en el hormigón, es conveniente que los cementos tengan un contenido de álcalis lo más bajo posible.

2.ª Dado que la eliminación de éstos en el proceso de clinkerización tiene lugar tanto más fácil y completamente cuanto menores son los nódulos, deberá granularse siempre el material crudo al menor tamaño posible, compatible con las características técnicas del material y del proceso.

3.ª Particularmente conviene granular muy fino en los procesos de vía húmeda o en los de vía seca con hornos largos. También cuando hay sulfatos (yeso) en las materias primas y en el crudo, y cuando el retorno de polvo al horno es considerable. En tales casos, conviene que la cantidad de fase líquida a la temperatura de clinkerización no sea excesiva.

4.ª A fin de que los álcalis queden en su mayor parte en la fase vítrea y no puedan formar los compuestos  $KC_{23}S_{12}$  y  $NC_3A_3$  en las cristalizaciones que tienen lugar en un enfriamiento lento, es conveniente que el clínker se enfríe lo más rápidamente posible. Ello se consigue más fácilmente con un granulado fino.

5.ª Las modificaciones, en cuanto a la composición potencial calculada, que los álcalis pueden introducir en las zonas periféricas e interiores de los gránulos, no llegan a compensar las de signo contrario producidas por la acumulación de cal libre en las segundas.

6.ª El aumento del contenido de álcalis, y más concretamente de óxido potásico en zonas interiores de los gránulos, es apreciable ya, en el caso estudiado, para capas situadas a unos 2 mm de la periferia.

# bibliografía

- (1) LEA, F. M.: *The Chemistry of Cement and Concrete*, 2.<sup>a</sup> ed. Arnold Ltd. London, 1956.
- (2) BOGUE, R. H.: *The Chemistry of Portland Cement*, 2.<sup>a</sup> ed. Reinhold Pub. Co. New York, 1955.
- (3) KÜHL, H.: *Zement Chemie*, 3.<sup>a</sup> ed. Verlag Technik. Berlin, 1958.
- (4) STIKKER, A.: *The role of sulphur trioxide in burning*. Pit and Quarry, 50 (9), 132-7 (1958).
- (5) ANÓNIMO: *Potassium from cement dust*. Cement and Lime Manuf., XXIII, 46, (1959).
- (6) NEKASOV, V. V.: *Los álcalis del cemento portland solubles en agua*. Journ. Appl. Chem. (U. R. S. S.), 20, 179-86, (1947). Ref. en Chem. Abst., 41 (5), 1717d (1948).
- (7) BUTT, Y., y otros: *Tsement* (U. R. S. S.), núm. 5, páginas 9-14 (1957).
- (8) ROJAK, G. S.: *Composition et hydratation des parties du ciment contenant des alcalis*. Tsement (U. R. S. S.), 24 (5), 21-25 (1958). Ref. en Chim. et Ind., 81 (5), mayo 1959.
- (9) LEHMANN, W. S., y PLASMANN, E.: *Feststellung der Alkalizirkulation mit Hilfe des Radioisotops K<sup>42</sup> in einem langen Nassdrehojen*. Zement-Kalk-Gips, núm. 3, pág. 89 (1957).
- (10) BEARDSLEY, C. W.; WAKEMAN, C. M., y WRIGHT, P. S.: *Alkali-Aggregate reaction in the Los Angeles area*. Highway Res. Board, Research Report, 18 C (1958).
- (11) BLANKS, R. F.: *Bull. A. S. T. M.*, núm. 142, 28-32 (1946).
- (12) BLANKS, R. F.: *Notes on effect of alkalis in portland cement on durability of concrete*. Proceedings A. S. T. M., 47, 986-999 (1947).
- (13) BLANKS, R. F., y MEISSNER, H. S.: *Deterioration of concrete dams due to alkali-aggregate reaction*. Proceedings A. S. C. E., 71, 3-18 (1945); 1089, 1556 (1946); 72, 126, 655 (1945).
- (14) BOSSCHART, R. A. J.: *Zement-Kalk-Gips*, 11 (3), 100-108 (1958).
- (15) COMMITTEE, C-1: *Bull. A. S. T. M.*, 28-34, octubre 1946.
- (16) DAVIS, C. E. S.: *Studies in cement-aggregate reaction. Comparison of the effect of soda and potash on expansion*. Australian Journ. App. Sc., 9 (1), 52-62 (1958).
- (17) GIBSON, W. E.: *Field experience with alkali-aggregate reaction on concrete: Central United States*. Highway Res. Board, Research Report 18-C (1958).
- (18) HIGHWAY RES. BOARD RESEARCH REPORT 18-C (1958): *Results of 1953 Questionnaire on cement-aggregate reaction in concrete*.
- (19) HUTTON, C. O.: *The problem of reaction between aggregate materials and high alkali cements*. New Zealand Journ. Sc. and Technology, 26 (4), 191-200 (1945).
- (20) JONES, F. E.: *Reactions between aggregate and cement*. Nat. Build. Stud. Res. Papers, números 14-17 (1952).
- (21) MEISSNER, H. S.: *Cracking in concrete due to expansive reaction between aggregates and high alkali cement as evidenced in Parker Dam*. Journal A. C. I., 12, 549 (1941). Proceedings, vol. 37.
- (22) PARSON, W. H., e INSLEY, H.: *Aggregate reaction with cement alkalies*. Journal A. C. I., 19, 625-32 (1948).
- (23) MCCONNEL, D.; MIELENZ, R. C.; HOLLAND, W. Y., y GREENE, K. T.: *Discusión del trabajo anterior*. Journal A. C. I., 20, 632 (1948).
- (24) PIKE, R. G., y HUBBARD, D.: *Miscellaneous observations on the alkali-aggregate reaction and the ionic charge on hydrating cement*. Highway Res. Abst., 20 (10) (1956).
- (25) PIKE, R. G., y HUBBARD, D.: *Alkali-aggregate reaction and the ionic charge on hydrated cement*. Highway Res. Abst., 20 (11) (1956).
- (26) PLUM, N. M., y otros: *Preliminary survey of alkali reactions in concrete*. Ingenioeren, Int. ed. 2 (1) 26-40 (1958). Ref. en Nat. Build. Organisations, 3 (11) (1958).
- (27) U. S. BUREAU OF RECLAMATION: *Alkalies in cement and their effect on aggregates and concrete*. Lab. Rep. Ce40, julio 1942.
- (28) RIEDEL, K.: *Silikattechnik*, 9 (11), 521-22 (1958).
- (29) THE DANISH NATIONAL INSL. OF BUILD. RES.: *General information about alkali reactions in concrete*. Annual Report, 11, A1 (1957-1958).
- (30) TREMPER, B.: *Field experience with alkali-aggregate reaction in concrete: Western United States*. Highway Res. Board. Res. Report 18C.
- (31) TREMPER, B.: *Evidence in Washington of deterioration of concrete thorough reaction between aggregate and high alkali cements*. Journal A. C. I., 12, 673 (1945).
- (32) TREMPER, B.: *The effect of alkalis in portland cement on durability of concrete*. Journal A. C. I., 16, 89-104 (1944).
- (33) HALSTEAD, W. J., y CHAIKEN, B.: *Review of fundamental research on the alkali-aggregate reaction*. Highway Res. Board. Res. Report 18C.
- (34) WOOLF, D. O.: *The susceptibility of aggregate to reaction with the alkali in portland cement*. Road Abstracts, XX (7) (1953).
- (35) WOOLF, D. O.: *Reaction of aggregate with low alkali cement*. Public Roads, 27 (3), 50 (1952).
- (36) WOOLF, D. O.: *Field experience with alkali-aggre-*

- gate reaction in concrete: Eastern United States. Highway Res. Board. Res. Report 18C.
- (37) HANSEN, W. C.: *Expansion and cracking studied in relation to aggregate and the magnesia and alkali content of cement*. Journal A. C. I., 30, 867 (1959).
- (38) BROWN, L. S.: *Some observations on the mechanics of alkali-aggregate reaction*. Bulletin A. S. T. M., 205, 40 (1955).
- (39) HANSEN, W. C.: *Studies relating to the mechanism by which the alkali-aggregate reaction produces expansion in concrete*. Journal A. C. I., 15, 213-17 (1944).
- (40) PIKE, R. G.; HUBBARD, D., e INSLEY, H.: *Mecanismo de la reacción álido-álcali*. Journal A. C. I., 27 (1), 13-34 (1955).
- (41) PIKE, R. G.: *Über die chemischen Vorgänge bei alkali empfindlichen Zuschlagstoffen*. Zement-Kalk-Gips, núm. 1, 28 (1956).
- (42) POWERS, T. C., y STEINOUR, H. H.: *An interpretation of published researches on the alkali-aggregate reaction*. Journal A. C. I., 26 (6), 497 (1955); (8), 785 (1955).
- (43) VERBECK, G., y GRAMLICH, C.: *Osmotic studies and hypothesis concerning alkali-aggregate reaction*. Proceedings A. S. T. M., 55, 1110-31 (1955).
- (44) HESTER, J. A., y SMITH, O. F.: *The alkali-aggregate phase of chemical reactivity in concrete*. Part. II: Deleterious reactions observed in field concrete structures. A. S. T. M., Special Techn. Publ., núm. 205 (1959).
- (45) NARAYANSWAMI, B. S. S.: *Alkali-aggregate reaction in concrete*. Indian Concrete Journ., 33, 282 (1959).
- (46) BLANKS, R. F., y MEISSNER, H. S.: *The expansion test as a measure of alkali-aggregate reaction*. Journal A. C. I., 17 (5), 517-39 (1946).
- (47) CARLSON, R. W.: *Accelerated test of concrete expansion due to alkali-aggregate reaction*. Journal A. C. I., 15, 205-12 (1944).
- (48) HAULUND CHRISTIANSEN, K. E.: *Evaluation of alkali reactions in concrete by the chemical test*. Committee on Alkali Reactions in Concrete. Progress Report H1. Copenhagen, 1958.
- (49) KEELY, T. M.; SCHUMANN, L., y HORNBEROOK, F. B.: *A study of alkali-aggregate reactivity by means of mortar bar expansions*. Journal A. C. I., 20, 57-80 (1948).
- (50) MATHER, B., y STANTON, T. E.: *Discusión del trabajo anterior*. Journal A. C. I., 20, 801-3 (1949).
- (51) MATHER, B.: *General discussion of test interpretation*. Highway Res. Board. Res. Report 18C.
- (52) MATHER, B.: *Physical Test on Concrete and Mortar*. Highway Res. Board. Res. Report 18C.
- (53) MIELENZ, R. C.: *Petrographic examination of concrete aggregate to determine potential alkali reactivity*. Highway Res. Board. Res. Report 18C.
- (54) MIELENZ, R. C.: *Chemical test for alkali reactivity of concrete aggregate*. Highway Res. Board. Res. Report 18C.
- (55) MIELENZ, R. C.; GREENE, K. T., y BENTON, E. J.: *Chemical test for the reactivity of aggregates with cement alkalies*. Chemical processes in cement-aggregate reaction. Journal A. C. I., 19 (3), 193-221 (1947).
- (56) MIELENZ, R. C., y BENTON, E. J.: *Evaluation of the quick chemical test for alkali reactivity of concrete aggregates*. Highway Res. Abst., 26 (II), 58 (1956).
- (57) PARSONS, W. H., e INSLEY, H.: *Alkali etching tests of concrete aggregate*. Journal A. C. I., 15, 229-43 (1944).
- (58) RUNNER, D. G.: *A study of the Pat test for determining alkali-reactive aggregate*. Concrete, 52, 154-6 (1944). Public Roads, 25 (2), 47-54 (1944).
- (59) SWENSON, E. G.: *Performance tests for cement-aggregate reaction*. Highway Res. Board. Res. Report 18C.
- (60) SWENSON, E. G.: *Un álido reactivo no detectado por los ensayos A. S. T. M.* Bulletin A. S. T. M., número 226, 48-51 (1957).
- (61) TREMPER, B.: *Correlation of laboratory test with field experience in alkali-aggregate reaction*. Proceedings A. S. T. M., 48, 1067-70 (1948).
- (62) WOOLF, D. O., y SMITH, T. R.: *A rapid method of testing materials for the alkali-aggregate reaction*. Proceedings A. S. T. M., 48, 1108 (1948).
- (63) CHAIKEN, B., y HALSTEAD, W. T.: *Correlation between chemical and mortar bar tests for potential alkali reactivity of concrete aggregates*. Public Roads, 30 (8), 177-84-90 (1959).
- (64) NEKASOV, V. V.: *Los álcalis del cemento portland solubles en agua*. Journal App. Chemistry (U. R. S. S.), 20, 179-86 (1947).
- (65) FORD, C. L.: *La determinación sucesiva de manganeso sodio y potasio en el cemento por fotometría de llama*. Bulletin A. S. T. M., número 233, 57-63 (1958).
- (66) GAGLIARDI, E., y REMIERS, H.: *Complexometric determination of sodium, potastum or the sum of these, by ion exchange*. Zeitschr. Anal. Chem., 160 (1), 1 (1958).
- (67) HUTTON, T., y BOND, R. D.: *The use of sulphuric acid to depress the interference of calcium in the determination of sodium with an E. E. L. flame photometer*. Analyst, 83, 664 (1958).
- (68) MIJELSON, J. K.: *Tentativa para determinar el potasio móvil en suelos utilizando un fotómetro de llama de gas de alumbrado*. Edafología (U. R. S. S.), núm. 11, 82-87 (1958); Índice Rev. Ciencia y Tecn., VII A, marzo 1959.
- (69) VOINOVITCH, I. A., y DEBRAS, J.: *Dosaggio dei metalli alcalini sodio, potasio e litio nei silicate mediante la fotometria alla fiamma*. L'Industrie Ceram., núm. 502, 321-27 (1958).

- (70) WALTON, E., y ROBINSON, T.: *Impiego del fotometro a fiamma per la determinazione degli ossidi di sodio e di potasio nel controllo routine delle composizioni di vetro*. Journ. Soc. Glass. Techn., 42 (209), 271T-278T (1958).
- (71) CEMENTO Y HORMIGÓN, 24 (292), 332 (1958): *Determinación de álcalis en el cemento por el fotómetro de llama (método reformado)*.
- (72) PIETZKA, G.: *Fotometria de llama. I*. Angew. Chem., 71 (8), 276-283 (1959).
- (73) HEDGEMANN, F., y HERT, W.: *Quantitative flame-spectrometric determination of potassium, Sodium, Calcium and Aluminium in Kaolin*. Ber. Deut. Keram. Ges., 35 (8), 259-263 (1958).
- (74) SCHMIDT, W., y otros: *Flammenspektrometrische Alkalibestimmung in Korund*. Tonindustrie Ztg., 83 (8), 180-182 (1959).
- (75) BARONA, F.: *Alkali-aggregate expansion corrected with portland-slag cement*. Journal A. C. I., marzo 1951.
- (76) BUCK, A. D.; HOUSTON, B. J., y PEPPER, L.: *Effectiveness of mineral admixtures in preventing excessive expansion of concrete due to alkali-aggregate reaction*. Techn. Report núm. 6, página 481. U. S. Army Eng. Waterways Exper. Station. Wicksburg, Miss., julio 1958. Ref. en Journal A. C. I., 30, 1160 (1959).
- (77) CONCRETE, núm. 9, enero 1950: *Some studies to minimize alkali-aggregate reaction troubles*.
- (78) HOLDEN, E. R.: *Reduction of alkalis in portland cement*. Ind. Eng. Chemistry, 42 (2), 337 (1950).
- (79) LERCH, W.: *Studies of some methods of avoiding the expansion and pattern cracking associated with the alkali-aggregate reaction*. A. S. T. M. Special Techn. Publ., núm. 99 (1950).
- (80) MCCOY, W. J., y CALD WELD, A. G.: *New approach to inhibiting alkali-aggregate expansion*. Journal A. C. I., 22 (9), 693 (1951).
- (81) SCHULTZ, D.: *Nuevo cemento danés resistente a los álcalis*. Bauingenieur, 32 (1), 33 (1957).
- (82) CALLEJA, J.: *Die heterogene Verteilung des freies Kalks im Klinker*. Zement-Kalk-Gips, 5/41 (7), 206-208 (1952). *Contribución al estudio de la estructura del clinker de cemento portland. I: Heterogeneidad en la distribución de la cal libre*. Anales Fís. y Quím., XLVIII B, 351-356 (1952).
- (83) CALLEJA, J.: *Contribución al estudio de la estructura del clinker de cemento portland*. Revista de Ciencia Aplicada, 9 (45), 302-314; (46), 422-431; (47), 524-532 (1955).
- (84) CALLEJA, J.: *Sobre la estructura del clinker de cemento portland*. III Reunión Internacional sobre Reactividad de Sólidos. Vol. III, 247-263 (1959).
- (85) CALLEJA, J.: *Sobre la estructura del clinker de cemento blanco*. Revista de Ciencia Aplicada, 11 (55), 119-122 (1957).
- (86) A. S. T. M. Standards. Vol. 4, 115 (1958).
- (87) DEL CAMPO, M.: *Comunicación privada*.
- (88) A. S. T. M. Standards. Vol. 4, 63 (1958).

Refractarios para hornos de Cemento

"REFRACTA"

Cuart de Poblet (Valencia)

Teléfono 33

