

Falso fraguado en cementos meteorizados

False set in aireated cements

P. I. DE LA CRUZ (*), Lcdo. en C. Químicas
T. VAZQUEZ, Dr. en C. Químicas
IETcc/CSIC

RESUMEN

Se estudia por medio de la espectroscopía infrarroja la influencia de la aireación sobre la aparición o eliminación del fraguado, en cemento portland industriales.

SUMMARY

The influence of aireation on the appearance or elimination of the false setting in industrial portland cements is studied by means of infrared spectroscopy.

1. INTRODUCCION

El presente trabajo se realizó a partir de 4 clínkeres comerciales [ya estudiados en (1)] y cuyos análisis químicos y composiciones potenciales según varias hipótesis se dan en los cuadros 1, 2 y 3. Se estudió la influencia de los sulfatos añadidos como reguladores de fraguado (yeso y $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) y de la aireación en la aparición y desaparición de falsos fraguados.

CUADRO 1

	1	2	3	4
Pérdida al fuego	0,4	0,2	0,54	0,70
Residuo insoluble	0,1	0,1	0,31	0,45
SiO_2	20,0	21,8	21,97	19,77
Al_2O_3	7,0	4,6	5,16	7,72
Fe_2O_3	4,3	3,7	3,26	4,50
CaO	63,7	65,6	64,27	64,74
MgO	1,0	2,5	2,19	1,14
SO_3	1,6	0,6	0,87	1,25
Na_2O	0,4	0,6	0,34	0,32
K_2O	0,9	0,3	0,96	1,16
CaO libre	1,0	0,9	2,44	2,57

(Los valores de dan en % en masa)

1. INTRODUCTION

This investigation was carried out from 4 commercial clinkers (already studied in 1) whose chemical analyses and potential compositions according to several hypothesis are given in Tables 1, 2 and 3. The influence of the added sulphates as regulators of the setting (gypsum and $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) and aireation in the appearance and disappearance of false setting was studied.

CUADRO 2
(Cálculo potencial BOGUE)

	1	2	3	4
C_3S	49,51	64,40	52,79	64,52
C_2S	20,27	15,02	23,46	8,20
C_3A	11,28	5,94	8,16	7,22
C_4AF	13,07	11,26	9,91	14,29
CaSO_4	2,72	1,02	1,48	2,13

CUADRO 3
(Cálculo potencial NEWKIRK)

$\frac{K_2O}{r=---3}$ SO_3	1	2	3	4
		0,80	1,72	1,44
C_3S	53,16	66,34	56,37	68,51
C_2S	17,23	12,53	16,24	3,74
C_3A	11,28	1,55	5,92	6,19
C_4AF	13,07	11,26	9,91	14,29
NC_{8A_3}	-	4,41	2,26	1,03
$NC_{23S_{12}}$	-	-	4,30	1,27
$CaSO_4$	0,54	-	-	-
Na_2SO_4	0,92	0,61	0,39	0,55
K_2SO_4	1,66 **	0,56 **	1,42 *	2,04 *

* En los clínkeres 3 y 4 la proporción estequiométrica calculada por las fórmulas de NEWKIRK entre Na_2SO_4 y K_2SO_4 es 1 : 3, es decir $3 K_2SO_4.Na_2SO_4$.

** Na_2SO_4 y K_2SO_4 como solución sólida.

Los ensayos de falso fraguado se realizaron de acuerdo con la Norma ASTM C 451-64T.

La aireación se realizó en una cámara con humedad relativa del 99 % a temperatura de $20 \pm 2^\circ C$. Consistió en tamizar el cemento sobre grandes bandejas para que englobe aire húmedo. Se mantuvo el cemento extendido sobre las bandejas, en las condiciones dichas, durante diferentes períodos de tiempo:

1,5 horas "Meteorización moderada" (M.M.)
 1 día }
 2 días } (Meteorizaciones acelera-
 3 días } das "M.A.-1", "M.A.-2" y
 "M.A.-3").

dependiendo el límite de tiempo a que diera negativo el correspondiente ensayo de falso fraguado (f.f.).

2. RESULTADOS Y DISCUSION

2.1. Clíntkeres con yeso

Se hicieron mezclas de los cuatro clínkeres con yeso y se homogeneizaron durante una hora en una "túrbula". La proporción de yeso adicionado fue de aproximadamente de 2,7 %

The false setting tests were carried out according to ASTM C451-64T. The aireation ("meteorization") was made in a chamber with a relative humidity of 99 % and at a temperature of $20 \pm 2^\circ C$. It consisted in sieving the cement on big trays in order to let it take in humid air. The cement was kept scattered on the trays in that condition for different periods of time:

*1.5 hours "Moderated meteorization" (M.M.)
 1 day }
 2 days } "Accelerated meteorizations"
 3 days } ("A.M.-1", "A.M.-2" and
 "A.M.-3").*

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Clinkers with gypsum

Mixtures of the clinkers with gypsum were made, and then homogeneized for an hour in a "túrbula". The proportion of added gypsum was more or less 2.7 % in SO_3 (corresponding

en SO₃ (correspondiente al 4 % de yeso en el clíker n.º 3). La superficie específica se dan en el cuadro 4.

Los ensayos de f.f. se hicieron con los 4 cementos sin airear (S.M.), con una hora y 30 m de aireación (M.M.). El cemento n.º 3 se ensayó además después de un día de aireación (M.A.), para su posterior estudio por espectroscopía IR. Los resultados obtenidos, incluyendo el % de H₂O utilizado se dan en el cuadro 5.

Se observa que en ninguno de los casos aparece el f.f. ($P_1 - P_2/P_1 \cdot 100 > 50\%$) (*). Únicamente hay 2 casos en los que esa expresión supera al 20 %, pero que dada la similitud entre los valores de P₃ y P₂, se puede deducir que se trata de un ligero fraguado rápido.

(*) Según Norma ASTM C451-64T, hay f.f. si $P_1 \approx P_3$ y $P_2 > 1/2 P_1$.

P₁ = Penetración de Sonda de Vicat a los 30".

P₂ = Penetración de Sonda de Vicat a los 5".

P₃ = Penetración de Sonda de Vicat a los 30" del reamasado.

to 4 % gypsum in clinker n.º 3). The specific surface is given in Table 4.

The false setting (f.s.) tests were made with the 4 cements without aeration (W.M.), and with an hour and a half of aeration (M.M.).

Moreover, cement n.º 3 was tested after one day of aeration (M.A.), for its subsequent study through IR spectroscopy. The obtained results, including the H₂O percentage used, are given in Table 5.

It can be observed that the f.s. ($P_1 - P_2/P_1 \cdot 100 > 50\%$) (°) does not appear in any of the cases. There are only two cases in which that expression overcomes 20 %, but, because of the similarity between P₃ and P₂ values, it can be deduced that it is only a question of a slight, rapid setting.

(°) According to ASTM C451-64T, there is s.f., if $P_1 \approx P_3$ and $P_2 > 1/2 P_1$.

P₁ = Penetration of Vicats Plunger at 30".

P₂ = Penetration of Vicats Plunger at 5".

P₃ = Penetration of Vicats Plunger at 30" after remix.

CUADRO 4

	Sup. esp. (cm ² /gr)	% yeso	% SO ₃
1	4250	3,0	2,9
2	3005	3,5	2,2
3	3000	4,0	2,7
4	4325	3,5	2,8

CUADRO 5

Clíker + yeso	Met.	%H ₂ O	P ₁	P ₂	P ₃	$\frac{P_1 - P_2}{P_1} \cdot 100$
1	SM	33,2	40	39,5	40	1
	MM	33,2	40	38,5	40	4
2	SM	27,2	39	36,5	35,5	6
	MM	27,2	39	36,5	34	6
3	SM	28,0	39	37,5	37	4
	MM	27,2	32	23	26	28 *
	MA-1	28,0	36	33	34	8
4	SM	29,2	33	22	24	33 *
	MM	30,4	37	35	38	5

2.2. Clínteres con hemihidrato

Al igual que en los casos anteriores, se homogeneiza durante una hora en una "túrbula". El % de hemihidrato añadido a los clínteres fue aproximadamente del 3 %, que corresponde a una adición del 4 % de hemihidrato al clínter n.º 3. Las superficies específicas se dan en el cuadro 6. Este cemento se preparó a dos superficies distintas para comprobar la influencia de la finura en el f.f.

Todos los cementos se ensayaron sin airear (S.M.), aireados moderadamente (M.M.) y aireados prolongadamente, durante un día (M.A.-1). En los casos en los cuales no desaparecía el fenómeno de f.f. tras un día de meteorización se ensayaron, además, después de 2 y 3 días (M.A.-2 y M.A.-3).

Los resultados obtenidos se dan en el cuadro 7; con objeto de comprobar la variación del fenómeno con la aireación se representa en la fig. 1 el valor $P_1 - P_2/P_1 \cdot 100$ (expresión que valora el f.f.) frente al tiempo de aireación.

2.2. Clinkers with hemihydrate

Just like in previous cases, it is homogeneized in a "turbula" for an hour. The % of hemihydrate added to the clinker was more or less 3 %, which means an addition of 4 % of hemihydrate to clinker n.º 3. The specific surfaces are given in Table 6. This cement was prepared on two different surfaces, to test the influence of the fineness in the f.s.

All the cement were tested without aeration (W.M.), moderately airted (M.M.) and prolongedly airted, for one day (M.A.-1). In those cases where the f.s. phenomenon did not disappear after one day of meteorization they were tested after 2 or 3 days (M.A.-2 and M.A.-3).

The obtained results are given in Table 4; the $P_1 - P_2/P_1 \cdot 100$ (expression which values the f.s.) value against the time of aeration is represented in Fig. 1 with the purpose of checking the variation of the phenomenon with the aeration.

CUADRO 6

Clínter	Sup. esp. (cm ² /gr)	%hem.	%SO ₃
1	4250	3,0	3,2
2	3005	3,5	2,5
3	3000 4260	4,0	3,0
4	4325	3,5	3,1

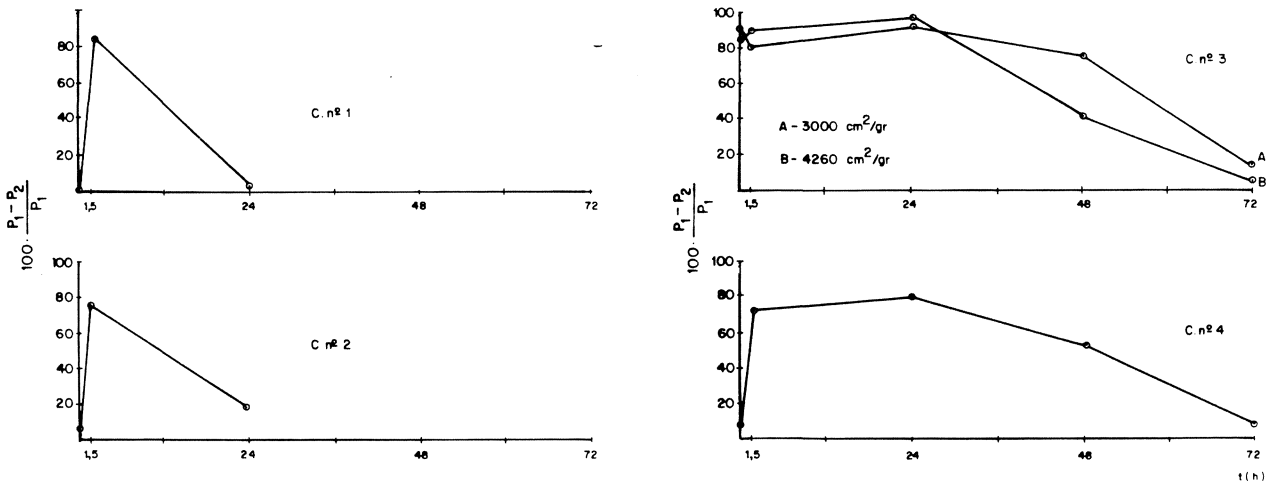


Fig. 1

CUADRO 7

Clinker + H (sup. esp.)	Met.	%H ₂ O	P ₁	P ₂	P ₃	$\frac{P_1-P_2}{P_1} \cdot 100$	falso fraguado
1 (4250)	SM	33,2	40	39	40	2	no
	MM	33,2	39	5	37,5	87	si
	MA-1	33,2	39,5	38	40	4	no
2 (3005)	SM	28,4	36	34	37	6	no
	MM	28,8	40	9	38	77	si
	MA-1	28,4	37	30	33	19	no
3 (3000)	SM	28,8	39	3,5	35	91	si
	MM	28,8	39	7	38,5	82	si
	MA-1	28,8	32	2	38	94	si
	MA-2	32,0	31	7	39	77	si
	MA-3	32,8	36	31	35	14	no
3 (4260)	SM	30,0	39	6	37	85	si
	MM	30,0	39	4	38	90	si
	MA-1	32,4	32	1	29	97	si
	MA-2	36,0	37	22	39	41	no
	MA-3	38,4	31	29	32	6	no
4 (4325)	SM	30,0	39	36	39	8	no
	MM	30,0	33	9	25	73	si
	MA-1	33,2	36	7	30	81	si
	MA-2	36,0	31	14	31	55	si
	MA-3	36,8	33	30	36	9	no

Se observa que, excepto en el caso del cemento 3, el resto no presenta f.f. en los casos de no meteorización. Con M.M. todos los cementos dan f.f. muy pronunciados, desapareciendo éste por meteorización prolongada.

El f.f. se produce por lo tanto, para períodos de aireación relativamente cortos, independientemente de la naturaleza del clinker empleado, excepto en el caso citado del n.º 3. El comportamiento aparentemente anómalo de este clinker se debe a que inicialmente se encontraba ya meteorizado como se comprueba por su espectro IR (fig. 3) con bandas características de CaCO₃.

It is observed that, except in the case of cement n.º 3, the others do not present f.s. without meteorization. With M.M. all the cements have a very marked f.s., disappearing with a prolonged meteorization.

Thus the f.s. is produced for relatively short, periods of aeration independently of the nature of the clinker used, except in the mentioned case n.º 3. The apparently anomalous behaviour of this clinker is due to the fact that it was originally meteorized, as it can be checked through its IR spectrum (Fig. 3), with bands characteristic of CaCO₃.

CUADRO 8

	1	2	3	4
K_2SO_4	1,66	0,56	1,78	2,15
Na_2SO_4	0,92	0,61	0,09	0,46
$CaSO_4$	0,54	-	-	-

Sin embargo, la desaparición del fenómeno varía mucho de unos cementos a otros, pues mientras que en los cementos 1 y 2 se da tras 1 día de aireación, en los n.ºs 3 y 4 esa desaparición se da tras 2 ó 3 días de aireación.

Al comparar estos resultados con las composiciones de los clínkeres utilizados (cuadros 2 y 3) no se observa relación alguna con la naturaleza de las fases mayoritarias. Si la comparación se realiza con el tipo y proporción en que se encuentran los sulfatos en los clínkeres, (cuadros 8 y 9) se observa que aquellos con mayor contenido en K_2SO_4 la desaparición es posterior, mientras que éstos se produce para tiempos menores de aireación en los casos en los que la cantidad de K_2SO_4 es pequeña o si se encuentra formando sal doble, $2 CaSO_4 \cdot K_2SO_4$.

Para el cemento n.º 3, molido a dos superficies específicas diferentes, se observa que el f.f. desaparece antes en la de mayor finura.

2.3. Influencia de la naturaleza del sulfato en la intensidad del falso fraguado

Con objeto de comprobar la influencia que ejercen diferentes tipos de sulfatos en la intensidad del fenómeno de f.f. y dado que la aireación prolongada hace desaparecer el fenómeno, con el cemento n.º 3 (cuyo clínker contenía como sulfato sólo el potásico, con una ligera proporción de Na^+) se hicieron meteorizaciones hasta de 72 horas de duración, con dos superficies específicas; con este tiempo de tratamiento el f.f. no tenía lugar (ver cuadro 4). El cemento así aireado se mezcló, con una proporción del 1 % de los siguientes sulfatos: K_2SO_4 , $2 CaSO_4 \cdot K_2SO_4$, Na_2SO_4 y $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$. Estas mezclas se homogeneizaron convenientemente en una mezcladora "túrbula".

CUADRO 9

	1	2	3	4
$2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$	0,89	-	-	-
disoluciones sólidas:				
$Na_2SO_4 - K_2SO_4$	2,23	1,17	1,87	2,61
(% Na_2SO_4)	(41,3)	(52,1)	(4,8)	(17,6)

However, the disappearance of the phenomenon varies a great deal from some cements to others, for, while in cements 1 and 2 it takes place after 3 days of aeration in cements 3 and 4 the disappearance occurs after 2 or 3 days.

When comparing these results with the compositions of the clinkers used (Tables 2 and 3), no relation at with the nature of the majority phases can be traced. If the comparison is made with the type and proportion the sulphates are in the clinker (Tables 8 and 9), it can be observed that in those with a bigger content of K_2SO_4 , the disappearance takes place later on, while, if the amount of K_2SO_4 is small or is forming double salt, $2 CaSO_4 \cdot K_2SO_4$, it happens within smaller periods of aeration.

In cement n.º 3, ground at two different specific surfaces, it is observed that the f.s. disappears earlier in the finest ones.

2.3. Influence of the nature of the sulphate in the intensity of the false setting

With the purpose of proving the influence that different kinds of sulphates exert in the intensity of the f.s. phenomenon, and provided that the prolonged aeration causes about the disappearance of the phenomenon in cement n.º 3 (°) meteorizations which lasted until 72 hours with 2 specific surface were made; with this period of time, the f.s. did not take place (see Table 7). The cement thus airtreated was mixtures with a proportion of 1 % of the following sulphates: K_2SO_4 , $2 CaSO_4 \cdot K_2SO_4$, Na_2SO_4 , and $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$.

(°) The clinker of cement n.º 3 had as sulphate only the potasic one.

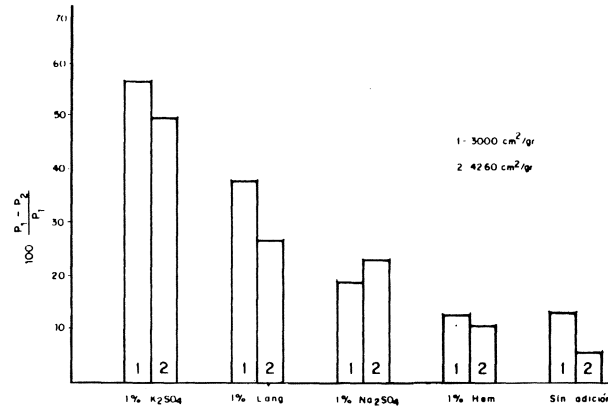


Fig. 2

CUADRO 10

Cemento (sup. esp.)	1% ad.	%H ₂ O	P ₁	P ₂	P ₃	$\frac{P_1 - P_2}{P_1} \cdot 100$	falso fraguado
3 (MA-3) (3000cm ² /gr)	K ₂ SO ₄	32,8	40	17	40	57	si
	Lang.	32,0	34	21	35	38	no
	Na ₂ SO ₄	30,8	38,5	31	38	19	no
	Hem.	32,0	39	34	40	13	no
3 (MA-3) (4260cm ² /gr)	K ₂ SO ₄	38,8	36	18	36	50	si
	Lang.	38,8	33	24	35	27	no
	Na ₂ SO ₄	37,6	35	27	37	23	no
	Hem.	38,4	35	31	32	11	no

Los ensayos realizados con estas mezclas dieron los resultados que se pueden ver en el cuadro 10 y su representación gráfica se da en la figura 2.

Se observa que la adición de sulfatos produce aumento en la consistencia de la pasta de cemento a los 5 minutos de su amasado (P₂ menor que P₁) y tan sólo se da f.f. rechazable según Norma, en el caso de cemento adicionado con K₂SO₄, en el que $P_1 - P_2/P_1 \cdot 100 > 50\%$.

La relación que se da entre el tipo de sulfato que contiene el cemento y el aumento de la consistencia de la pasta, está tanto en la solubilidad de aquellos sulfatos como en su contenido en K₂SO₄; es decir, los sulfatos más soluble son los que producen mayor aumento de consistencia (K₂SO₄ - 2 CaSO₄.K₂SO₄ - Na₂SO₄, los tres muy

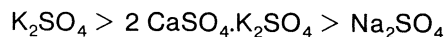
These mixture were conveniently homogeneized in a "turbula" mixer. The tests carried out with these mixtures gave the results which can be seen in Table 18 and its graphic representation is given in Fig. 2.

It is observed that the addition of sulphates causes an increase in the cement paste consistency after 5 minutes of being mixed (P₂ smaller than P₁), and, according to Norma, a f.s. to be discarded occurs only in the case of the cement added with K₂SO₄, in which $P_1 - P_2 \cdot 100 < 50\%$.

The relation between the kind of sulphate in the cement and the increase in the consistency of the paste is based, not only in the solubility of those sulphates, but also in its content of K₂SO₄; that is, the most soluble sulphates are those which cause a bigger increase in the consistency (K₂SO₄ - 2 CaSO₄.K₂SO₄ - Na₂SO₄, these three ones

solubles en agua) y la proporción en K_2SO_4 también ejerce ese efecto. El aumento del valor $P_1 - P_2/P_1 \cdot 100$ sigue el orden

highly soluble in water), and the proportion of K_2SO_4 also produces that effect. The increase of the $P_1 - P_2/P_1 \cdot 100$ value follows the order:



Por otra parte, a pesar de que son las mezclas del clínker con hemihidrato las que presentan f.f., no aparece el fenómeno si no lleva asimismo otro sulfato.

On the other hand, despite the fact that mixtures of clinker with hemihydrates present f.s., the phenomenon does not occur if another sulphate is not present.

2.4. Estudios por espectroscopía IR

2.4. Studies through IR spectroscopy

Los cambios producidos en los cementos a causa de la aireación y posterior hidratación se realiza a través de la espectroscopía IR. Estos estudios se basaron en el clínker n.º 3, a causa de su baja proporción en SO_3 (0,87 %). La superficie específica del clínker es de 3.000 cm^2/g .

The changes produced in the cement because of the aeration and the subsequent hydration occur through IR spectroscopy. These studies were based on clinker n.º 3, because of its low proportion of SO_3 (0,78 %). The specific surface of the clinker is 3,000 cm^2/g .

Los estudios se han realizado sobre las mezclas anhidras, tanto meteorizadas como sin meteorizar, sobre las pastas hidratadas durante 5 minutos (en este caso las reacciones se "congelaban" por tratamiento con acetona durante 45 segundos, posterior lavado con alcohol etílico absoluto y finalmente con secado al vacío durante unos 30 minutos) y sobre muestras de pastas hidratadas durante 24 horas en cámara de humedad relativa del 99 %, pulverizando estas muestras y registrando espectroscópicamente en forma inmediata.

The studies have been carried out on anhydrous mixtures —not only meteorized but also without meteorizing— on pastes hydrated for 5 minutes (in this case, the reactions were "frozen" through a treatment with acetone for 45 seconds, then washed with absolute ethyl alcohol and finally dried under vacuum conditions for 30 minutes), and on samples of pastes hydrated for 24 hours in chambers with a relative humidity of 99 %, grinding and recording these samples spectroscopically straight away.

Los registros infrarrojos se hicieron en las zonas comprendidas entre 4.000 y 3.200 cm^{-1} y entre 1.750 y 200 cm^{-1} .

The infrared were made in the zones between 4000 and 3200 cm^{-1} and between 1750 and 200 cm^{-1} .

2.4.1. Cementos anhidros

2.4.1. Anhydrous cements

En la figura 3 se dan los espectros del cemento anhidro sin meteorizar, así como los de los cementos meteorizados durante 1,5 y 24 horas.

In Fig. 3 the spectra of the anhydrous cement without meteorizing and those of cement meteorized for 1.5 and 24 hours are given.

En el espectro del cemento sin meteorizar se observan las bandas características debidas al yeso y a los componentes mayoritarios del clínker (C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF), así como otras debidas a componentes minoritarios: $Ca(OH)_2$ formada a partir de CaO libre ($\nu-OH$ en 3.640 cm^{-1}); $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$, yeso (valencia y deformación de $H-O-H$ hacia 3.550, 3.400 cm^{-1} y 1.680, 1.620 cm^{-1}) (ν_3 y ν_4-SO_4 hacia 1.140-1.115 cm^{-1} y 669 cm^{-1} , respectivamente, influidas por las correspondientes al K_2SO_4).

In the spectrum of the cement without meteorizing, not only the bands characteristic of the gypsum and the majority components of the clinker (C_3S , C_2S , C_3A and C_4AF) are observed, but also others due to minority components: $Ca(OH)_2$ formed from free CaO ($\nu-OH$ in 3640 cm^{-1}); $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$, gypsum (valency and deformation of $H-O-H$ at 3550, 3400 cm^{-1} and 1680 - 1620 cm^{-1}) (ν_3 and ν_4-SO_4 at 1140 - 1115 cm^{-1} and 669 cm^{-1} respectively influenced by those corresponding to K_2SO_4). Bands of $CaCO_3$, mostly between 1400 - 1500 cm^{-1} , are also observed.

También se observan bandas de $CaCO_3$, principalmente entre 1.400-1.500 cm^{-1} .

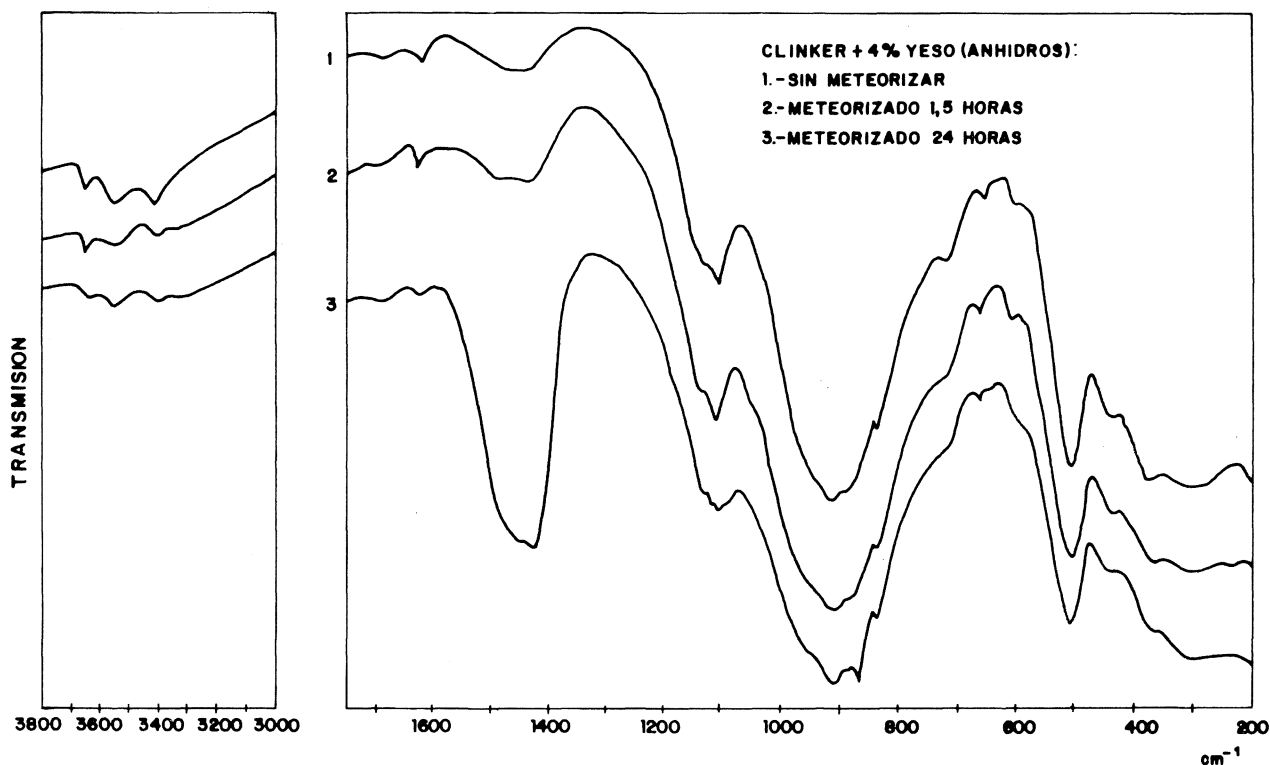


Fig. 3

Con la meteorización hay variaciones en los espectros que se pueden generalizar como sigue:

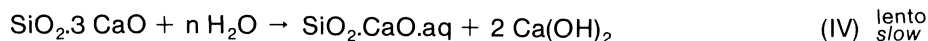
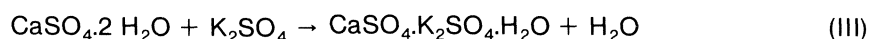
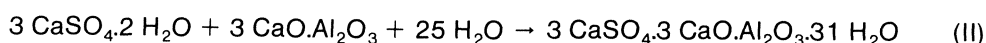
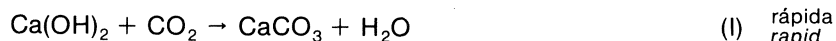
- desaparición de las bandas características de $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- aparición (o aumento de intensidad en su caso) de bandas debidas a CaCO_3 ,
- desaparición de las bandas de yeso y K_2SO_4 ,
- aparición de bandas características de ettringita y singenita (absorción difusa entre $1.100-1.200 \text{ cm}^{-1}$; aparición de "hombros" hacia $1.190-1.125$ y 1.100 cm^{-1}),
- variaciones en las zonas de absorción de aluminatos y silicatos principalmente en $700-850$ y hacia 900 cm^{-1} .

Lo anterior se explica por las reacciones siguientes:

With the meteorization there are variations in the spectra which can be generalized as follows:

- *Disappearance of bands characteristic of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.*
- *Appearance (or increase in the intensity where appropriate) of bands due to CaCO_3 .*
- *Disappearance of bands of gypsum and K_2SO_4 .*
- *Appearance of bands characteristic of ettringite and syngenite (diffuse absorption between $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$; appearance of "shoulders" at about $1190 - 1125$ and 1100 cm^{-1}).*
- *Variation in the absorption zones of aluminates and silicates (mainly at $700 - 850$ and at 900 cm^{-1}).*

The afore mentioned is explained by the following reactions:



Posiblemente se formen también carboaluminatos y carboasilicatos. Por otra parte el hecho de que la disminución de K_2SO_4 no sea proporcional a la formación de singenita se interpreta como que el K_2SO_4 también entrará a formar parte de la estructura de la ettringita.

2.4.2. Pastas "congeladas" después de 5 minutos de hidratación (fig. 4).

Respecto a los cementos anhidros los cambios que se observan indican que las reacciones que se dan en estos primeros minutos son esencialmente la (II) y la (III) aunque en pequeña proporción. La reacción de formación de ettringita (II) es tanto menor cuanto más aireado esté el cemento.

El $CaCO_3$ pasa a formar fases más estables (de amorfo a vaterita y de este a calcita).

Carboaluminates and carboasilicates are likely to be formed on the other hand, the fact that the decrease in K_2SO_4 is not proportional to the formation for syngenite is interpreted as an indication that K_2SO_4 will also form part of the structure of the ettringite.

2.4.2. "Frozen" pastes after 5 minutes of hydration (fig. 4)

As regards the anhydrous cements, the changes observed show that the reactions during the first minutes are mainly (II) and (III), although in a small proportion. The more airtreated the cement is, the smaller is the reaction of the formation of ettringite (II).

$CaCO_3$ begins to form more stable phases (from amorphous to vaterite and from this one to calcite).

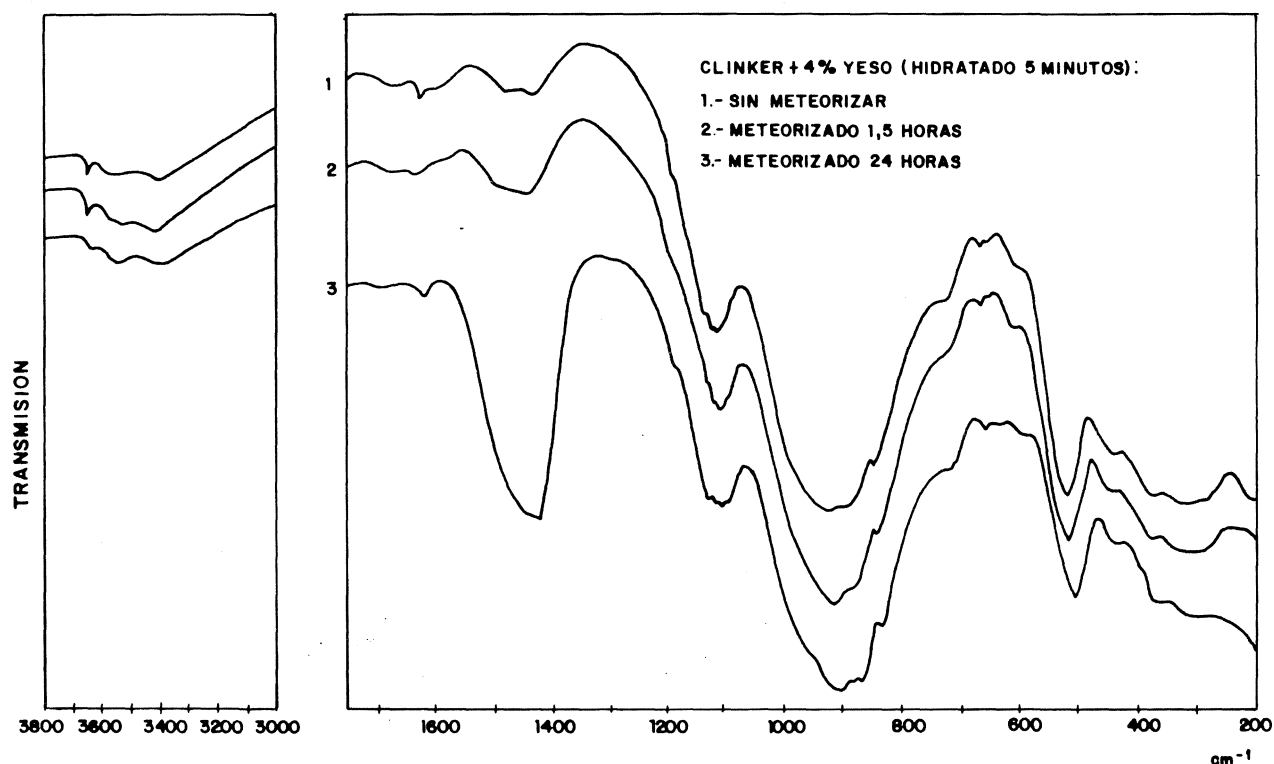


Fig. 4

2.4.3. Pastas "congeladas" después de 24 horas de hidratación (fig. 5)

En los espectros IR correspondientes se observa que para una hidratación de 24 horas, hay evolución importante en las reacciones (II) y (III); la singenita formada según (III) desaparece por mecanismos similares al correspondiente al yeso, con formación de ettringita con K_2SO_4 en su red.

2.4.3. Frozen pastes after 24 hours of hydration (fig. 5)

In the correspondig IR spectra its is observed that, after an hydration of 24 hours, there is an important evolution in reaction (II) and (III); the syngenite formed according to (III) disappears through mechanisms similar to those of the gypsum, forming ettringite with K_2SO_4 in its lattice.

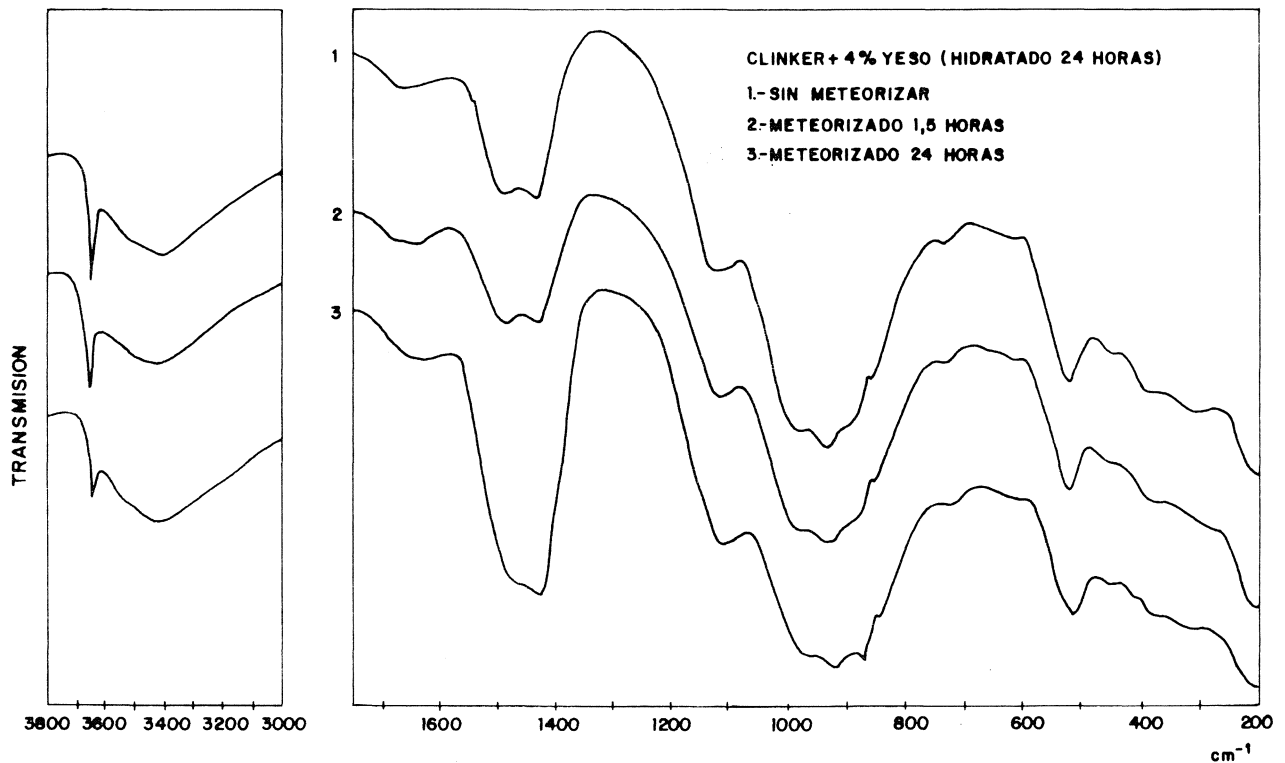
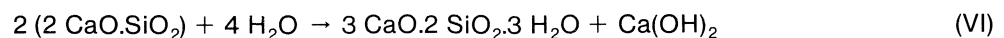
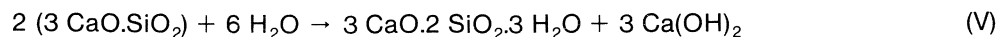


Fig. 5

Se observa que ha aumentado el Ca(OH)_2 y el CaCO_3 a la vez que se producen cambios en las bandas IR del C_3S y C_2S . Ello es debido a las reacciones de hidratación de los silicatos:

It is also observed that Ca(OH)_2 and CaCO_3 have increased at the same time that the changes in the IR bands of C_3S and C_2S have taken place, what is due to the reactions of the hydration of the silicates:



(formación de portlandita y tobermorita), rápida la (V) y lenta la (VI).

(formation of portlandite and tobermorite), (V) rapid, (VI) slow.

El Ca(OH)_2 se carbonata según (I) aumentando el CaCO_3 . Se observa por la intensidad de la banda debida a Ca(OH)_2 y el desplazamiento hacia mayores frecuencias de la $\nu_3\text{-SiO}_4$ que la evolución de los procesos de hidratación son tanto menores cuanto más se haya meteorizado el cemento anhidro; el desplazamiento de aquella banda de $\nu_3\text{-SiO}_4$ (que en el C_3S está hacia 930 cm^{-1}) hacia más altas frecuencias indica una formación de tobermorita, con polimerización progresiva de los tetraedros de sílice. El efecto del CO_2 sobre los aluminatos y silicatos cálcicos del cemento anhidro es el de formar carboaluminatos y carbosilicatos cálcicos que impiden en cierta medida una más profunda hidratación inicial de la alita.

Ca(OH)_2 carbonates by increasing CaCO_3 , according to (I).

Because of the intensity of the band due to Ca(OH)_2 and the displacement of $\nu_3\text{-SiO}_4$ towards higher frequencies, it is observed that the more the anhydrous cement is meteorized, the smaller is the evolution of the hydration processes.

The displacement of $\nu_3\text{-SiO}_4$ band (which in C_3S is at about 930 cm^{-1}) towards higher frequencies indicates formation of tobermorite together with a progressive polymerization of the silica tetrahedra. The effect of CO_2 on the anhydrous cement aluminates and calcium silicates is that of forming calcium carboaluminates and carbosilicates, which prevent, to some extent, a deeper hydration of the alite at the beginning.

2.5. Clínter con 4 % de hemihidrato y 300 cm²/g

2.5.1. Cementos anhidros (fig. 6)

En la figura se dan los espectros de los cementos con hemihidrato y sometidos a los siguientes tratamientos: S.M., M.M. y M.A.-1, M.A.-2, M.A.-3.

El cemento S.M. da un espectro similar al estudiado en el caso del clínter con yeso. Las diferencias, obviamente, se producen en las zonas espectrales correspondientes a SO₄²⁻ y a H-O-H. Así, en este caso hay bandas en:

- 3.600 y 3.550 cm⁻¹ de vibración de valencia OH,
- 1.620 cm⁻¹ de vibración de deformación H-O-H,
- 1.153, 1.115 y 1.094 cm⁻¹ de ν₃-SO₄,
- 650 y 602 de ν₄-SO₄,

no hay variaciones estimables en otras zonas del espectro.

Al meteorizar, los cambios que se producen son muy similares a los citados para el caso del clínter con yeso, con la única diferencia de que las reacciones (II) y (III) ahora serían:

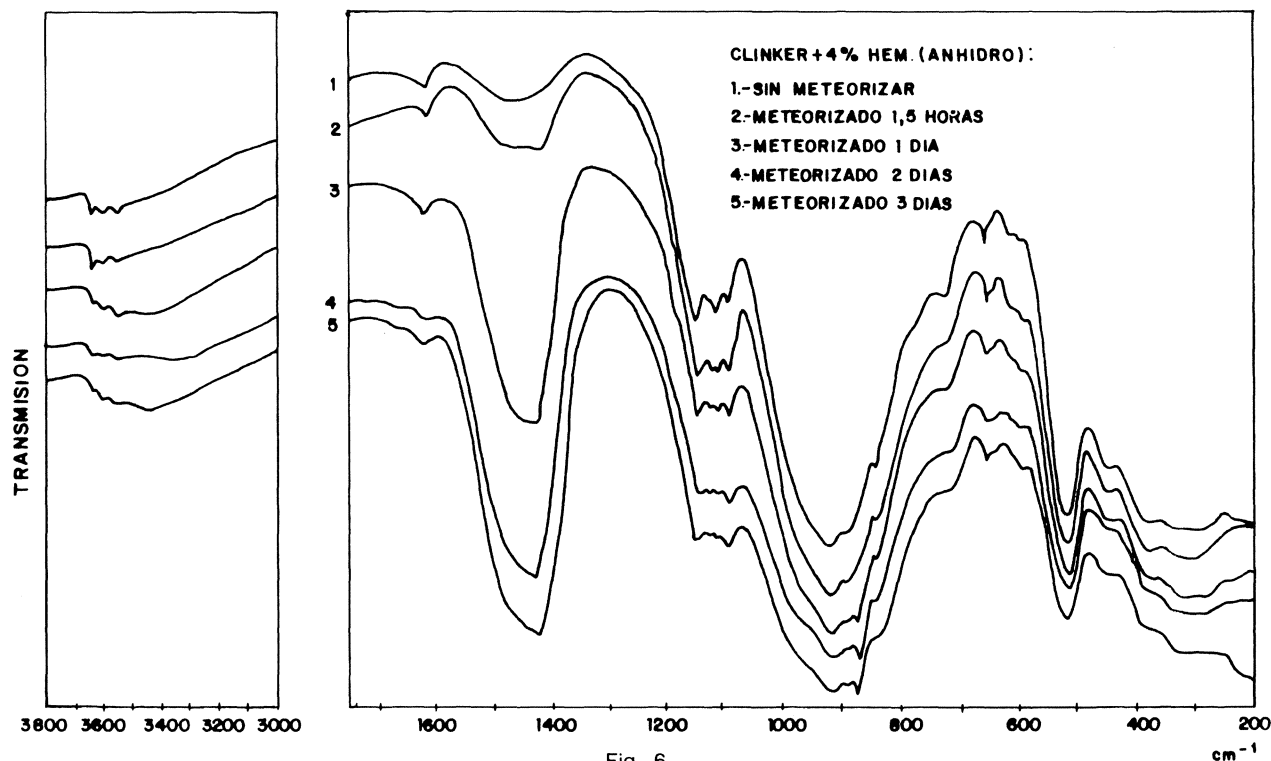
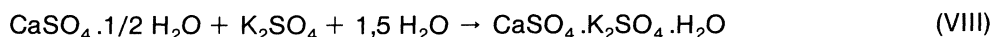
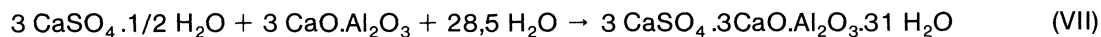


Fig. 6

2.5. Clínter with 4 % of hemihydrate and 3000 cm²/g

2.5.1. Anhydrous cements (fig. 6)

In this Figure, the spectra of the cements with hemihydrates subjected to the following treatments: W.M., M.M. and A.M.-1, A.M.-2, A.M.-3 are given.

The W.M. cement gives an spectrum similar to that studied in the case of the clínter with gypsum. Obviously, the differences occur in the spectral zones corresponding to SO₄²⁻ and H-O-H. Thus, there are bands at:

- 3600 and 3550 cm⁻¹ of vibration of valency OH.
- 1620 cm⁻¹ of vibration of deformation H-O-H.
- 1153, 1115 and 1094 cm⁻¹ of ν₃-SO₄.
- 660 and 602 of ν₄-SO₄.

There are no considerable variations in other zones of the spectrum.

When meteorizing, the changes produced are very similar to those mentioned in the case of the clínter with gypsum, with the only difference that in this case reactions (II) and (III) would be:

pero en este caso la reacción (VIII) de formación de singenita es mucho más veloz que la correspondiente a (III). En los espectros se observa que la formación de aquella singenita se estabiliza, aunque el K_2SO_4 y el $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ van desapareciendo según aumenta el tiempo de aireación del cemento anhidro; el K_2SO_4 desaparece por completo después de 3 días de meteorización. La explicación más lógica de estos efectos es por una reacción similar a la (II) y (III), con la salvedad de que el sulfato reaccionante para dar ettringita (o una fase isomórfica) sea la singenita o incluso el K_2SO_4 .

Se observa, asimismo, que la carbonatación del $Ca(OH)_2$ se da rápidamente hasta 1 día de aireación y posteriormente se estabiliza. Las bandas características de silicatos se ensanchan. Ambos efectos se justifican por la formación inicial de carbo-silicatos, como ya se ha dicho, que comporta una "pasivación" de los silicatos cálcicos y un desorden estructural en su red, reflejada en el espectro IR por el mencionado ensanchamiento de bandas.

2.5.2. Pastas "congeladas" después de 5 minutos de hidratación (fig. 7)

A diferencia de los cementos con yeso, se observa en estos cementos que contienen hemihidrato que la hidratación de estos primeros minutos conducen a bastantes cambios dependientes del tiempo de meteorización a que hayan sido sometidos los cementos anhidros.

But in this case, reaction (VIII) of syngenite formation is much more rapid than that of (III). It can be observed in the spectra that the formation of that syngenite is stabilized, although K_2SO_4 and $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ disappear little by little as the airtation time of the anhydrous cement increases: K_2SO_4 disappears completely after 3 days of meteorization. The logical explanation might be that a similar reaction to (II) ad (III) takes place, with the proviso that the reacting sulphate to produce ettringite (or an isomorph phase) is syngenite or even K_2SO_4 .

Likewise, it is observed hat the carbonation of $Ca(OH)_2$ is very rapid until one day of airtation, then it becomes stabilized. The bands characteristic of the silicates get wider. As it has been said, both effects are explained by the initial formation of carbo-silicates, what means a "passivization" of the calcium silicates and a structural disorder in its lattice reflected in the IR spectrum by the afore mentioned widening of the bands.

2.5.2. "Frozen" pastes after 5 minutes of hydration (Fig. 7)

Unlikely the cement with gypsum, in these cements with hemihydrates it can be observed that the hydration, in the firsts minutes, leads to several changes depending on the meteorization time undergone by the anhydrous cements.

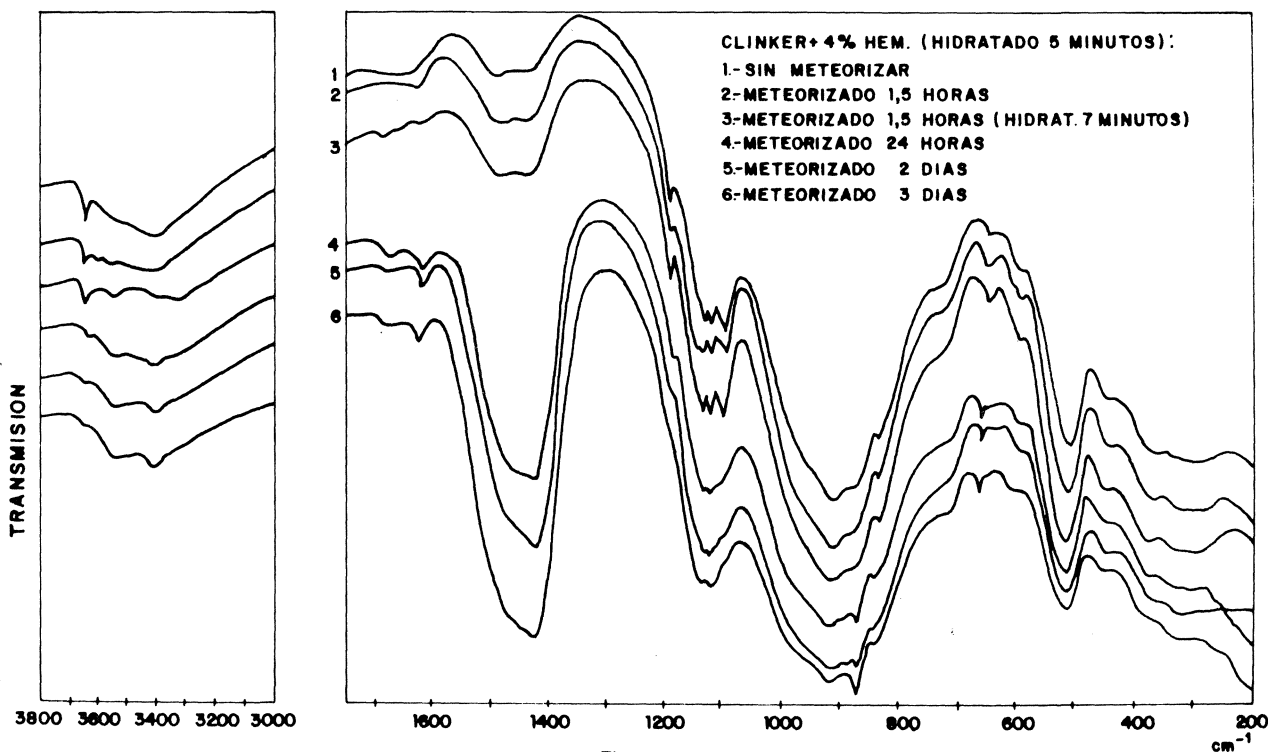


Fig. 7

Así, en el caso del cemento S.M. su espectro IR demuestra la existencia de ettringita, de proporción considerable de singenita y la presencia de portlandita. Se explica de acuerdo con las reacciones (V) (VI) (VII) y (VIII).

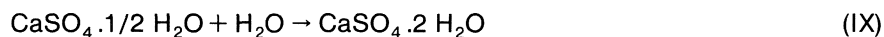
De estas reacciones, la (VIII) se completa hasta la desaparición total del K_2SO_4 , mientras que la (VII) —reguladora del fraguado— se da en menor proporción probablemente de nuevo a causa del efecto de carboaluminatos.

Como se deduce de los espectros IR de la fig. 7, con el cemento sometidos a M.M. prácticamente es la reacción (VIII) la única que se da, aún cuando sea incompleta, ya que todavía aparecen bandas características de hemihidrato y de K_2SO_4 . El espectro n.º 3 de la fig. 7 corresponde al aireado moderadamente, durante 1,5 horas e hidratado posteriormente durante 7 minutos, es decir, 2 minutos más que el resto de las muestras; en ese cemento se ha dado la reacción (VIII) completa: han desaparecido las bandas de K_2SO_4 ; y, además el $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ en exceso se ha transformado en $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ según (IX) lo que se refleja claramente en el espectro IR.

Therefore, in the case of W.M. cement, its IR spectrum shows the existence of ettringite, a considerable proportion of syngenite and the presence of portlandite. It is explained according to reactions (V), (VI), (VII) and (VIII).

Among these reactions, (VIII) is completed until the total disappearance of K_2SO_4 , while (VII) —setting regulator— appears in a lower proportion, probably because of the effect of the carboaluminates again.

As it can be deduced from the IR spectrum in Fig. 7, with the cement at M.M., reaction (VIII) is practically the only one with occurs, even when it is incompleta, since bands typical of hemihydrate and K_2SO_4 still appear. The spectrum n.º 3 of Fig. 7 corresponds to the cement moderately aireated for 1.5 hours and then hydrated for 7 minutes; that is, two more minutes than the other samples. In that cement the complete reaction (VIII) has taken place; K_2SO_4 bands have disappear; and, moreover, $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ in excess has been transformed to $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$, according to (IX), what is clearly reflected in the IR spectrum.



Los silicatos y los aluminatos apenas reaccionan.

En los cementos meteorizados aceleradamente (M.A.-1 y M.A.-2) se producen principalmente las reacciones (VIII) y (IX), observándose en la secuencia de espectros, que a medida que aumenta la duración de la meteorización del cemento anhidro, disminuye posteriormente la formación de singenita, ya que al quedar menos K_2SO_4 disponible, la reacción (VIII) queda limitada.

En los sulfatos del cemento con 3 días de meteorización (M.A.-3) se da tan sólo la reacción (IX), de formación de yeso. Naturalmente la pasta correspondiente no sufre falso fraguado. Se da también un retraso en la formación de tobermorita y portlandita por acción del CO_2 sobre los silicatos.

2.5.3. Pastas "congeladas" después de 24 horas de hidratación (fig. 8)

Se observa en estos espectros, al igual que sucedía con los correspondientes a cementos con yeso, que los sulfatos que contenían los cementos anhidros han reaccionado para dar ettringita (o disolución sólida similar).

La evolución de la portlandita es fácilmente explicable por las reacciones de hidratación de

The silicates and aluminates hardly react.

In the cements acceleratedly meteorized (A.M.-1 and A.M.-2) reactions (VIII) and (IX) are mainly produced, and it can be watched, in the sequence of the spectra, that, as the anhydrous cement meteorization time increases, the silicate formation decreases afterwards, since there being less K_2SO_4 available, reaction (VIII) becomes limited.

In cement sulphates with 3 days of meteorization (A.M.-3), only reaction (IX) —takes place. Obviously, the corresponding paste does not experience a false setting. There is also some delay in the tobermorite and portlandite formation, due to the action of CO_2 on the silicates.

2.5.3. "Frozen" pastes after 24 hours of hydration (fig. 8)

It is observed in these spectra —like in those corresponding to cement with gypsum— that the sulphates found in the anhydrous cements have reacted to give ettringite (or a similar solid solution).

The evolution of portlandite can be easily explained because of the reactions of the

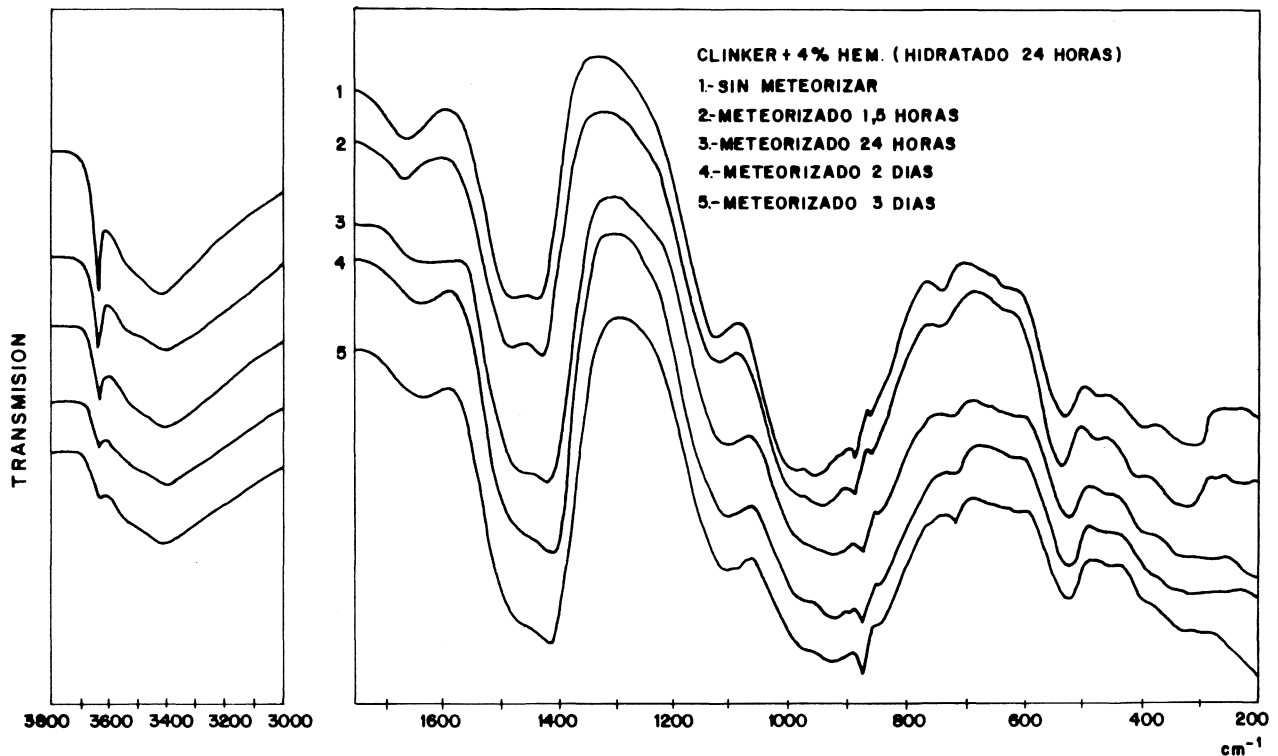


Fig. 8

silicatos (V) y (VI) y posterior carbonatación según (I). Aquí también se da una ligera "pasivación" de silicatos a causa de su carbonatación.

2.6. Clínker + 4 % hemihidrato, aireado durante 3 días (M.A.-3) y adicionado con 1 % de diversos sulfatos

Los estudios se han realizado sobre el clínker n.º 3 al que se le añade, respectivamente K_2SO_4 , $2 CaSO_4 \cdot K_2SO_4$, Na_2SO_4 y $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$.

2.6.1. Cementos anhidros (fig. 9)

Los espectros de las muestras reflejan, principalmente en las zonas ν_3 y ν_4-SO_4 , los distintos sulfatos adicionados. El resto es similar.

2.6.2. Pastas "congeladas" después de 5 minutos de hidratación (fig. 10)

Se estudia cada uno de los espectros de cemento adicionado con el correspondiente sulfato, y las variaciones observadas con respecto al cemento anhidro, lo son a causa de los sulfatos.

silicate hydration (V) and (VI) and subsequent carbonation according to (I). A slight "passivization" of silicates has been found here, due to its carbonation.

2.6. Clínker + 4 % hemihydrate, airdied for 3 days (A.M.-3) and added with 1 % of several sulphates.

The studies have been carried out on clinker n.º 3, to which K_2SO_4 , $2 CaSO_4 \cdot K_2SO_4$, Na_2SO_4 and $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ respectively have been added.

2.6.1. Anhydrous cements (fig. 9)

The spectra of the samples reveal, mainly in ν_3 and ν_4-SO_4 zones, the different added sulphates. The rest is similar.

2.6.2. "Frozen" pastes after 5 minutes of hydration (fig. 10)

Each spectra of cement added with the corresponding sulphate is studied, and also the variations observed as regards the anhydrous cement, due only to the sulphates.

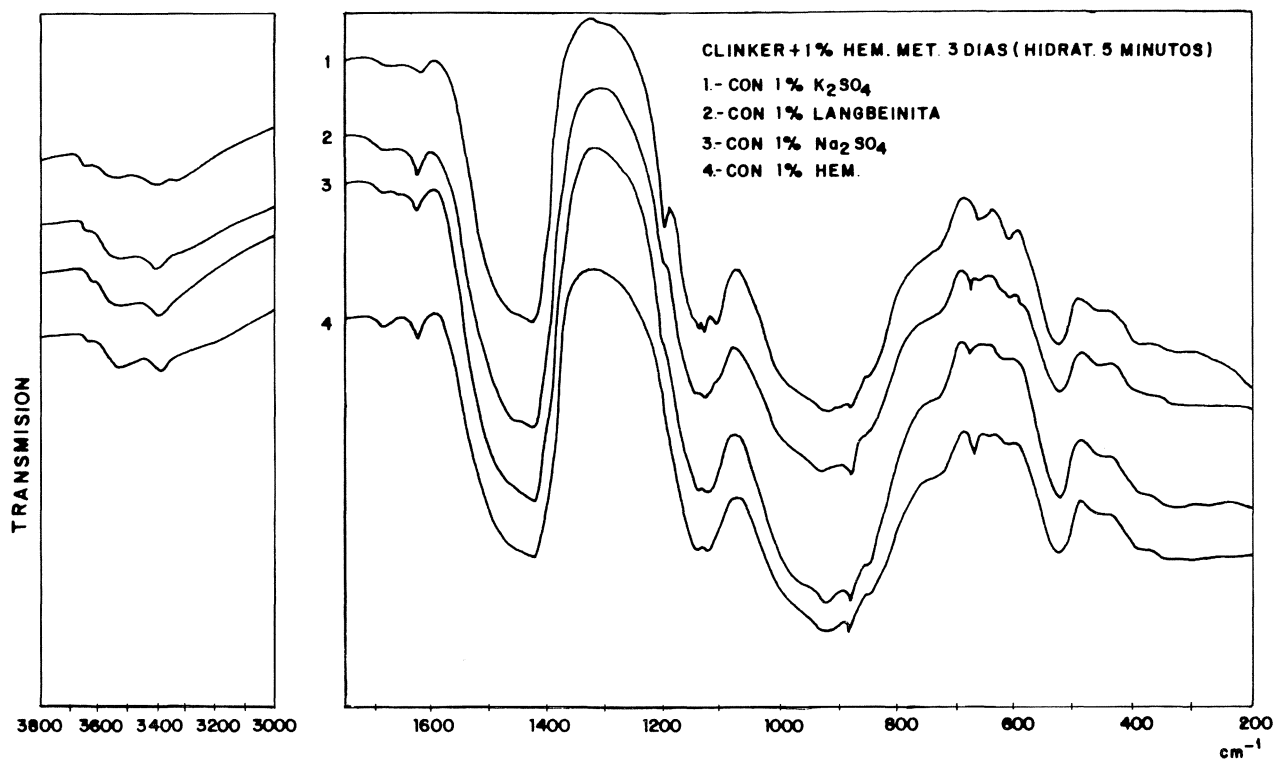


Fig. 9

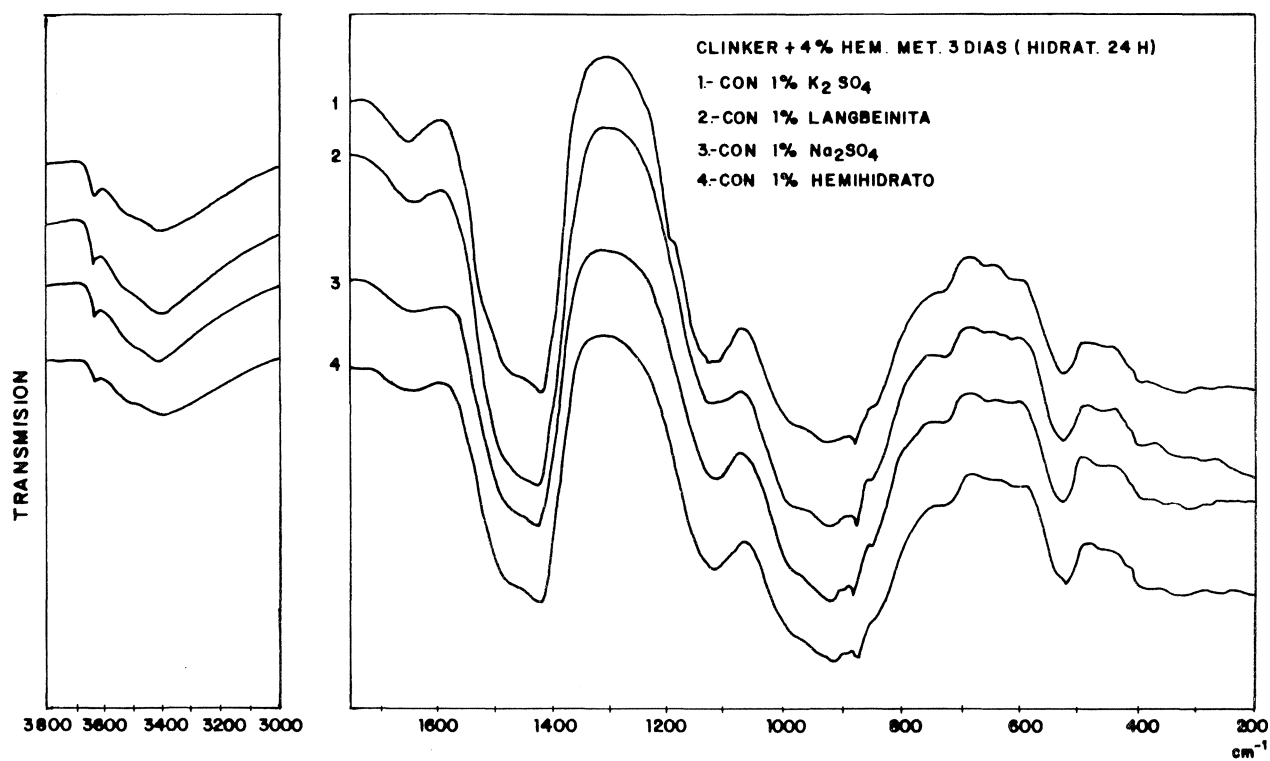


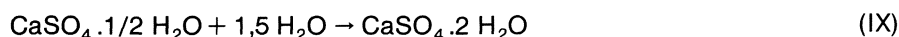
Fig. 10

2.6.2.1. 1 % K₂SO₄

Desaparecen totalmente las bandas características de K₂SO₄ y de CaSO₄·1/2 H₂O, de acuerdo con las reacciones (VIII) y (IX).

2.6.2.2. 1 % langbeinita

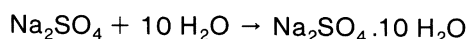
Desaparecen también las bandas características de langbeinita y de hemihidrato, con formación al igual que en caso anterior, de yeso y singenita aún cuando sea a través de un mecanismo diferente:



2.6.2.3. 1 % Na₂SO₄

En este caso todo el hemihidrato presente se hidrata según (IX), con influencia de la presencia del Na₂SO₄, muy soluble, ya que hace variar las condiciones de precipitación del yeso, al aportar más SO₄ a la disolución, con sobresaturación respecto al yeso.

Por su parte, el Na₂SO₄ en disolución se hidrata según:



2.6.2.4. 1 % hemihidrato

El espectro correspondiente (fig. 10) demuestra la formación de yeso a costa del hemihidrato, cuyas bandas desaparecen. Naturalmente se da la reacción (IX). La disolución del hemihidrato (7,4 g/l) da lugar a la sobresaturación con respecto al yeso (2,1 g/l) que precipita.

2.7. Otros Estudios

Se hicieron análisis por Difracción de rayos X, Análisis Térmico Diferencial y Gravimétrico y Microscopía Electrónica de una parte de las muestras para comprobar las interpretaciones de espectroscopía IR; los resultados no se oponían o confirmaban aquellas interpretaciones. En particular, la microscopía electrónica mostró en las pastas de cemento “congeladas” y que presentaron falso fraguado, muchos cristales aciculares entrecruzados de singenita y otros más gruesos característicos de yeso.

En muestras que no presentaron falso fraguado aunque se formara yeso, los cristales

2.6.2.1. 1 % K₂SO₄

The bands characteristic of K₂SO₄ and CaSO₄·1/2 H₂O disappear, according to reactions (VIII) and (IX).

2.6.2.2. 1 % langbeinita

The bands characteristic of langbeinita and hemihydrates disappear, with the same formation as in the previous case —gypsum and syngenite— even when it happens through a different mechanism:

2.6.2.3. 1 % Na₂SO

In this case, the whole present hemihydrate hydrates, according to (IX), with some influence of Na₂SO₄, highly soluble, since it makes the conditions of the gypsum precipitation change, as it provides more SO₄ for the solution, causing an oversaturation with regard to the gypsum.

On the other hand, Na₂SO₄ in solution hydrates according to:

2.6.2.4. 1 % hemihydrate

The corresponding spectrum (fig. 10) shows the formation of gypsum at the hemihydrate, whose bands disappear. Evidently, reaction (IX) takes place. The hemihydrate solution (7.4 g/l) causes the oversaturation to happen, with regard to the gypsum (2.1 g/l) which precipitates.

2.7. Other studies

Analysis of one part of the samples by means of X Ray Diffraction, Differential Thermal and Thermogravimetric Analysis and Electronic Microscopy were made in order to tests the IR spectroscopy interpretations; the results neither contradicted nor corroborated those interpretations. In particular, the electronic microscopy showed —in “frozen” cement pastes with false setting— a great amount of acicular crystals interwoven with syngenite and with others which were thicker, characteristic of gypsum.

In samples without false setting, although gypsum was formed, its crystals —having a big

correspondientes, siendo de gran tamaño, se presentaban aislados, nunca entrelazados.

3. CONCLUSIONES

1. La aireación del cemento en condiciones de humedad relativa alta produce reacciones de hidratación y carbonatación, entre las cuales destacan:

- a) Formación de CaCO_3 , por reacción entre CO_2 y Ca(OH)_2 . Primero aparece en estado amorfo, con transformación posterior en vaterita y finalmente en calcita.
- b) Reacción lenta entre el $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y el K_2SO_4 o bien (rápida) entre el $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ y el K_2SO_4 para formar singenita sin disolución previa.
- c) Reacción entre el $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ o el $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ para formar ettringita. El K_2SO_4 del clínker puede incorporarse en la estructura cristalina de la ettringita.
- d) El CO_2 y el agua (vapor, de humedad) reacciona también con aluminatos y silicato cálcicos.

2. En los cementos que contienen $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, como único regulador de fraguado, no hay, en ningún caso, falso fraguado. En los primeros minutos de hidratación se produce ettringita y (en caso de existencia de K_2SO_4 ó $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) singenita en pequeña proporción. A medida que aumenta la duración de la meteorización del cemento anhidro, estas reacciones se dan con mayor lentitud o en menor proporción. A las 24 horas de hidratado el cemento la reacción entre los aluminatos y los sulfatos es completa, sin depender del tiempo de meteorización del cemento anhidro. El C_3S se hidrata formando tobermorita y portlandita siendo menor la reacción para los cementos cuya aireación fue más prolongada y en los que se formó carbo-silicatos.

3. En los cementos con $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ como regulador de fraguado y que contienen K_2SO_4 ó $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, la meteorización provoca la aparición de falso fraguado, así como su posterior desaparición si aquella es prolongada. Este falso fraguado está provocado por la precipitación de singenita, yeso o de una mezcla de ambos, en cementos en los que los aluminatos no se combinan con rapidez con los sulfatos. La disolución del $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ y del K_2SO_4 da lugar a disoluciones sobresaturadas en singenita y en yeso que precipitan en forma de cristales

size— appeared isolated, never interwoven.

3. CONCLUSION

1. *The aireation (meteorization) of cement under conditions of high relative humidity causes reactions of hydration and carbonation, among which these can be emphasized:*

- a) *Formation of CaCO_3 , due to reaction between CO_2 and Ca(OH)_2 . First of all, it appears in an amorphous state, with a subsequent transformation in vaterite and finally in calcite.*
- b) *Slow reaction between $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ and K_2SO_4 , or rapid between $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ to form syngenite without a previous solution.*
- c) *Reaction between $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ or $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ to form ettringite. K_2SO_4 of the clinker can be incorporated into the crystalline structure of the ettringite.*
- d) *CO_2 and water (vapour, of humidity) also reacts with aluminates and calcium silicates, giving calcium carboaluminates and carbo-silicates.*

2. *In cements containing $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ as the only setting regulator there is not, in any case, false setting. In the first minutes of hydration, ettringite is produced, as well as syngenite in a small proportion (in case there is K_2SO_4 or $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$). As the anhydrous cement meteorization time increases, these reactions occur at a slower pace or in a smaller proportion. After 24 hours of the cement being hydrated, the reaction between the aluminates and sulphates is complete, independently of the anhydrous cement meteorization time. C_3S hydrates forming tobermorite and portlandite, being the reaction smaller in those cements whose ventilation was longer, and in those where carbo-silicates were formed.*

3. *In cements with $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ as regulator of the setting and which have K_2SO_4 or $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, the meteorization causes the aparition of false setting, and also its subsequent disappearance if that is prolonged. This false setting is caused by the precipitation of syngenite, gypsum or a mixture of both, in cement where the aluminates do not combine with the sulphates rapidly. The solution of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ and of K_2SO_4 give place to solutions oversaturated in syngenite and gypsum, which precipitate in the shape of long, interwoven, acicular crystals, causing the stiffness of the pastes.*

aciculares largos y entrecruzados que causan la rigidez de las pastas.

4. En la aparición y desaparición del falso fraguado intervienen:

- a) El grado de meteorización que causa en primer lugar una carbonatación que afecta en los primeros minutos de la hidratación a los aluminatos, con formación de carboaluminatos. Como consecuencia de este efecto, los aluminatos no se combinan con los sulfatos, dando lugar a que el $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ y el K_2SO_4 precipiten como singenita y yeso.

La meteorización prolongada hace desaparecer el falso fraguado, ya que disminuye en el propio cemento anhidro la proporción inicial de K_2SO_4 y $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ por formación de singenita y ettringita. En estos casos el hemihidrato, durante los primeros minutos de la hidratación da lugar a yeso que precipita en forma de cristales grandes y aislados, debido a la menor sobresaturación.

La meteorización hace disminuir el K_2SO_4 y por consiguiente el falso fraguado ha de ser mayor cuanto mayor sea el contenido de aquel sulfato, excepto si se encuentra combinado en forma de $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ya que este pasa con facilidad y sin previa disolución a singenita.

- b) El grado de finura del cemento anhidro: a mayor finura menor es el tiempo de exposición al aire necesario para hacer desaparecer el falso fraguado.
- c) La intensidad de f.f. varía según el tipo de sulfato que además del hemihidrato contiene el cemento; en todo caso depende del contenido en K ya que si hay presente K_2SO_4 en disolución se producen disoluciones sobresaturadas en singenita, que cristaliza en forma de agujas largas y finas.

La solubilidad de estos sulfatos interviene también de forma secundaria en la cohesión de las pastas en los minutos iniciales de la hidratación. Si únicamente hay $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, este produce disoluciones ligeramente sobresaturadas con respecto al yeso por los que este precipita en forma de cristales aciculares grandes y aislados que no dan rigidez a la pasta. Sin embargo si se encuentra presente Na_2SO_4 con el $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ aún cuando da lugar a una menor precipitación de yeso, la disolución tendrá mayor sobresaturación (por la solubilidad

4. In the appearance and disappearance of false setting, the following factors intervene:

- a) The degree of meteorization which causes, first, a carbonation which affects the aluminates in the first minutes of hydration, forming carboaluminates. As a consequence of this effect, the aluminates do not combine with the sulphates, giving rise to the precipitation of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ and K_2SO_4 as syngenite and gypsum.

The prolonged meteorization makes the false setting disappear, as the initial proportion of K_2SO_4 and $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ decreases in the anhydrous cement, because of the formation of syngenite and ettringite. In these cases the hemihydrate, in the first minutes of hydration, gives rise to gypsum which precipitates in the shape of big isolated crystals, due to a smaller oversaturation.

The meteorization makes K_2SO_4 decrease, and consequently, the bigger the content of that sulphate is, the bigger the false setting has to be except if it is found in the form of $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, as this one changes into syngenite easily and without previous solution.

- b) The fineness degree of anhydrous cement: the bigger the fineness is, the less is the aeration (meteorization) time required to make the false setting disappear.
- c) The false setting intensity varies according to the kind of sulphate contained in the cement in addition to the hemihydrate; in any case, it depends on the content of K, since, if there is K_2SO_4 in solution, solutions oversaturated in syngenite are produced, which crystallize in the shape of long fine needles.

The solubility of these sulphates intervene, as a second factor, in the cohesion of the pastes in the first minutes of the hydration. If there is only $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, this produces solutions slightly oversaturated with regard to the gypsum, therefore this precipitates in the shape of big, isolated, acicular crystal which do not give stiffness to the paste. However, if Na_2SO_4 is found together with $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, even when it gives rise to a smaller precipitation of gypsum, the solution will have a bigger oversaturation (due to the solubility of Na_2SO_4) and the

del Na₂SO) y los cristales formados, aún siendo más pequeños producen mayor cohesión.

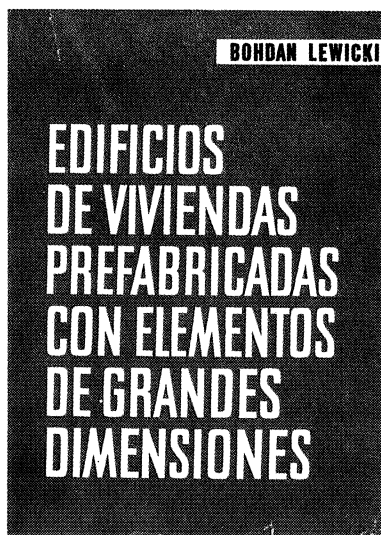
crystals thus formed will produce a bigger cohesion, even when they are smaller.

BIBLIOGRAFIA

- (1) DE LA CRUZ, PABLO, J.; VAZQUEZ, TOMAS, FERNANDEZ-PEÑA, OLGA: Materiales de Construcción, n.º 201 (1986).

* * *

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



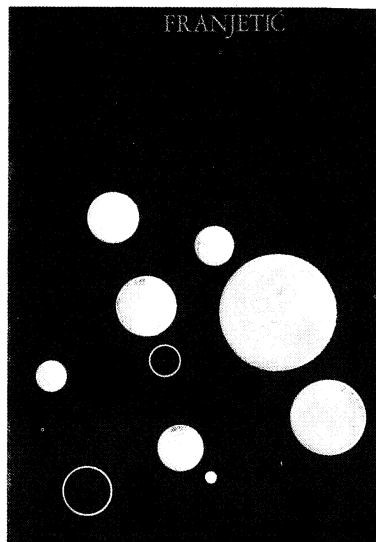
Bohdan Lewicki

Este libro trata de los problemas relativos a la construcción de los edificios de viviendas o públicos realizados con elementos prefabricados de grandes dimensiones. Se han estudiado los problemas de arriostamiento, así como los que plantea la resistencia de los elementos y de la estructura; se han examinado las cuestiones de orden higrotérmico, acústico y de resistencia al fuego; también se ha profundizado en el estudio de la estanquidad de los muros exteriores y de las juntas.

La obra incluye numerosas ilustraciones que dan detalles de diversas soluciones, así como ejemplos de cálculo, tablas de valores numéricos, diagramas y ábacos.

Un volumen encuadernado en tela, de 24 x 17 cm, compuesto de 616 págs.

Precios: 2.500 ptas.; \$USA 36.00.



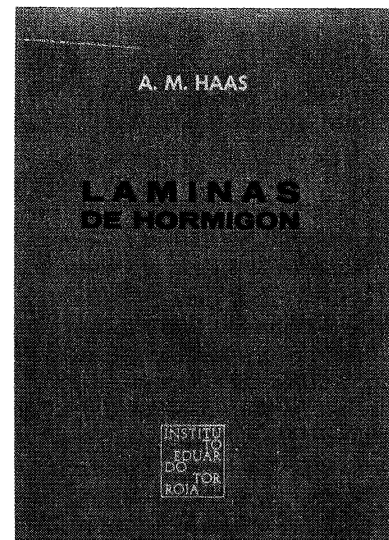
Zorislav Franjetić

En la obra de Franjetić se expone de una forma minuciosa, ordenada y sistemática, todo un cuerpo de doctrina que reúne el conocimiento actual sobre el endurecimiento rápido del hormigón. Parte el autor de los principios básicos y llega a las últimas consecuencias y realidades técnicas y económicas.

Es una obra de consulta, tanto para el investigador sobre la materia, como para el proyectista y el realizador y montador de plantas e instalaciones y equipos de curado y endurecimiento rápido.

Un volumen encuadernado en cartóné, de 17 x 24,5 cm, compuesto de 385 págs. 110 figuras y 10 tablas.

Precios: 2.500 ptas.; \$USA 36.00.



A. M. Haas

Al escribir este libro el autor intentó poner a disposición de los estudiantes y de los ingenieros unos conocimientos prácticos, adecuados para servir de guía en el diseño y construcción de láminas delgadas de hormigón.

El autor está convencido de que el éxito en el diseño de una lámina exige, por parte del proyectista, un examen de las tres fases por las que pasa la materialización de la lámina: el diseño, el análisis estructural y la construcción de la estructura.

Un volumen encuadernado en tela, de 17 x 24,5 cm, compuesto de 420 págs., 141 figuras, 22 fotografías y 6 tablas.

Precios: 2.500 ptas.; \$USA 36.00.