

Sulfatos en el cemento portland y su incidencia sobre el falso fraguado: Estado actual del conocimiento

IGNACIO DE LA CRUZ (+) - TOMAS VAZQUEZ - OLGA FERNANDEZ-PEÑA
IETCC/CSIC

RESUMEN

Se realiza un estudio bibliográfico de los sulfatos que pueden estar presentes en el clinker y cemento portland, así como de los efectos de la aireación y temperatura sobre el fraguado.

Este trabajo es la fase previa de una amplia investigación experimental realizada en el IETCC, sobre anomalías de fraguado y fenómenos de "aterronamiento" en el cemento portland.

SUMMARY

A bibliographical study is carried out of the sulphates which may be present in the clinker and Portland cement, as likewise the effects of the aeration and temperature on the setting.

This work is a prior phase of a wide experimental investigation carried out in the IETCC, on anomalies or setting and phenomena of "lumping" in Portland cement.

ANTECEDENTES

En el Instituto Eduardo Torroja se está realizando un trabajo de investigación en el cual, a partir de clínkeres industriales, se estudian fenómenos de falso fraguado y de "aterronamiento" de cementos.

La investigación está parcialmente concluida y dará lugar a posteriores publicaciones.

Forma parte de este estudio el falso fraguado que se observa en ocasiones en cementos aireados y la determinación de los sulfatos a través de espectroscopía IR (*).

Con respecto a los sulfatos que pueden estar presentes en el clinker y cemento portland, el estudio se realizó a partir de mezclas binarias, ternarias y cuaternarias de los compuestos. Los análisis se hicieron cuali, semicuantitativo y cuantitativos (en algunos casos). Se determinó, asimismo, la influencia de la proporción y clase de esos sulfatos sobre la aparición del falso fraguado y la incidencia de la aireación del cemento sobre el fenómeno.

Finalmente se explicó el mecanismo causante del falso fraguado en cementos aireados y se adelantaron algunas soluciones que podrían impedir la aparición del fenómeno.

El estudio bibliográfico así como comentarios sobre las investigaciones más importantes de los

(+) Dirección actual: "Fibrotubo-Fibrolit. S. A." Carretera General de Andalucía Km. 30,200. VALDEMORO (Madrid).

(*) Esta parte del trabajo ha dado lugar a la Tesis de Licenciatura en Ciencias Químicas de Pablo Ignacio de la Cruz. El presente artículo forma parte del estudio bibliográfico de las investigaciones que se han considerado más interesantes de las realizadas hasta la fecha.

efectuadas hasta hoy, forman un “cuerpo de doctrina” que se ha considerado oportuno publicar aislada y previamente a la labor experimental desarrollada.

SULFATOS EN EL CLINKER

Formación

Antes de que se identificasen los sulfatos alcalinos en clínkeres (1), se creía que el SO_3 estaba combinado con parte del CaO como CaSO_4 , pero desde su identificación se ha estudiado ampliamente la relación entre el SO_3 y los álcalis en el clínker.

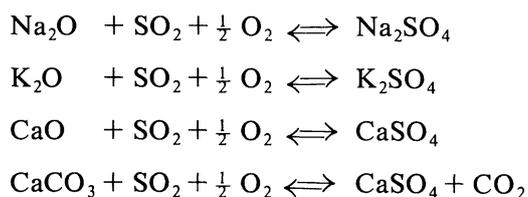
En los últimos años se ha incrementado la importancia de la conducta del azufre durante la calcinación del clínker debido, tanto al aumento en el uso de materias primas con mayor contenido en azufre, como a la subida del coste del fuel que ha dado lugar al uso de fuentes de energía de peor calidad y más ricas en S.

En las materias primas el azufre suele encontrarse como (2): sulfatos (yeso y anhidrita), sulfuros (principalmente FeS_2) y compuestos orgánicos. En el fuel-oil y el carbón el contenido puede exceder del 4%. La conducta posterior del azufre está condicionada a la forma en que se encuentre combinado, así, cuando está en forma de sulfuros se oxida a SO_2 , mientras que en forma de sulfatos se produce SO_3 que se descompone:



Debido a que en la atmósfera del horno también se encuentran los álcalis evaporados, que tienen una afinidad alta por el azufre, se forman sulfatos alcalinos más resistentes a la disociación que el CaSO_4 . Este último se forma cuando debido a la baja volatilidad de los compuestos alcalinos o a su bajo contenido no hay suficientes álcalis en la atmósfera gaseosa para combinarse químicamente con todo el SO_2 .

Por lo tanto los sulfatos alcalinos y cálcico se forman mientras es tomado el oxígeno en las reacciones:



Normalmente se ha considerado la presencia de estos sulfatos en forma de sales dobles. Así, NEWKIRK (3) dice que si ambos álcalis, Na y K, están presentes junto con SO_3 , se forma un sulfato alcalino que contiene K_2O y Na_2O , de manera que si el número de moles de SO_3 disponible es menor que el número total de moles de álcalis, estos tienen tendencia a combinarse con todo el SO_3 en la relación molar $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 3$, dependiendo de la disponibilidad de los reactivos en la mezcla. El exceso de álcalis reacciona con otros componentes para dar NC_8A_3 y $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$. Si hay exceso de SO_3 estará como CaSO_4 .

POLLIT Y BROWN (4) también indican la afinidad del azufre hacia los álcalis, preferentemente el potasio. Muestran la existencia de la disolución sólida continua en las mezclas calentadas de Na_2SO_4 , por lo que piensan que en un clínker el Na_2SO_4 estará en forma de doble sulfato alcalino con K_2SO_4 . Si hay SO_3 en exceso puede estar presente ya como CaSO_4 o como $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$.

Según MANDER y SKALNY (5) la formación de una u otra sal doble depende de las condiciones del horno, formándose preferentemente langbeinita cálcica ($2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) en condiciones oxidantes y aphtitalita ($3 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$) en condiciones reductoras.

GUTT Y SMITH (6) en un estudio de los sulfatos en el clinker de cemento portland comprobaron que en mezclas en las que había exceso de iones sulfato con respecto a los álcalis, el K_2O reaccionaba en todos los casos con el CaSO_4 formando langbeinita. También estudiaron el comportamiento del CaSO_4 en la manufactura del clinker portland en ausencia de álcalis y magnesia, dándose en este caso la formación de sulfatos complejos: sulfo-spurrita ($2 \text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaSO}_4$) y sulfoaluminato ($3 \text{CA} \cdot \text{CaSO}_4$). estas sales complejas, junto a la langbeinita y otras sales dobles formadas por reacciones con los gases de horno (SO_2 y CO_2) dan lugar a la formación de costras, anillos y pegaduras (7) (*).

Determinaciones potenciales

A partir del análisis de K_2O , Na_2O y SO_3 del clinker OSBAECK (8) hace una estimación potencial de los sulfatos alcalinos. NEWKIRK (3) desarrolló las ecuaciones para indicar el efecto de los álcalis en la composición potencial del clinker de manera que por el análisis químico se puede dar la composición de éste en los sulfatos (alcalinos y cálcico) y del resto de los minerales del clinker.

SULFATOS EN CEMENTOS

Reguladores

Para evitar la rápida hidratación del C_3A del clinker de forma que el fraguado sea normal, se añaden reguladores del fraguado, que forman compuestos insolubles con el C_3A recubriendo a éste e impidiendo su hidratación. Los reguladores más empleados suelen ser los sulfatos cálcicos en cualquiera de sus formas. La adición de éstos data de los principios de la fabricación del cemento portland y es atribuida por unos a Scott y por otros a Michaelis.

Ya en 1926 MEADE (9) probó que tanto el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), como el hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), como la anhidrita natural ($\beta\text{-CaSO}_4$) regulan el fraguado, aunque la proporción necesaria para hacerlo varía de uno a otro.

MARGARIT (10) afirma que entre las diversas formas de sulfato cálcico, cuatro son las que pueden ser utilizadas como reguladores: yeso, hemihidrato, anhidrita artificial o soluble ($\gamma\text{-CaSO}_4$) y la anhidrita natural, y concluye:

1. De todos, el yeso es el regulador más seguro y eficaz. Como a temperaturas relativamente

(*) *Alcalis.*

El papel que puede jugar el Na^+ y el K^+ en el fraguado y en la hidratación del cemento es muy distinto. Ya se ha mencionado la formación de los diversos sulfatos alcalinos, en forma de sales sencillas o dobles, durante la clinkerización y la hidratación. Así como el K^+ tiene preferencia para combinarse formando SO_4K_2 o bien $2 \text{SO}_4\text{Ca} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2$, el Na^+ preferentemente se incorpora en la red del C_3A , formando disoluciones sólidas que hacen variar la estructura cristalina del aluminato, desde cúbico (I) (C_3A puro) hasta monoclinico o incluso NC_8A_3 . La proporción en la cual el Na^+ puede entrar en la red de los aluminatos varía en caso de que además ese aluminato lleve incorporado otros iones extraños, principalmente Si^{4+} .

Asimismo es de resaltar que, según SKIN Y GLASSER (54), el reparto de los álcalis Na y K en las fases del clinker es función tanto de la cantidad de álcalis, como de la proporción en que se encuentran uno con respecto a otro. Por ello se puede deducir que en el caso de una baja relación Na/K, el clinker tendrá aluminato cúbico y probablemente se forme una fase del tipo $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$.

bajas pierde parte del agua de cristalización es recomendable mantener, durante el proceso de molienda del clinker con el yeso, la temperatura de los molinos por debajo de 70° C.

2. Con el hemihidrato y la anhidrita soluble también se puede regular el fraguado. En estos casos la adición de regulador no debe rebasar cierto límite. Con un 3 % existe ya el peligro de que el cemento adquiera falso fraguado.
3. La anhidrita natural viene a ser el menos adecuado de todos los tipos de sulfato cálcico para regular el fraguado.

Teóricamente la actuación de cada una de las variedades depende de su solubilidad de manera que las más solubles, el hemihidrato y la anhidrita soluble (11) regulan con mayor eficacia que el yeso y la anhidrita insoluble. Sin embargo, si se incrementan las cantidades de hemihidrato y anhidrita soluble se puede dar el fenómeno del falso fraguado por precipitación de cristales de yeso.

FORMADOS POSTERIORMENTE

El regulador añadido normalmente al clinker es el yeso, pero éste según las condiciones del molido puede deshidratarse a $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ o incluso a $\gamma\text{-CaSO}_4$, dependiendo esta transformación tanto del tiempo como de la temperatura del molido y de la humedad relativa (12). Hay numerosos estudios de los productos de deshidratación del yeso con la temperatura, utilizando las técnicas de ATD, difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja (13-18).

Además de esta deshidratación hay otras transformaciones que se pueden dar en los sulfatos presentes en el cemento debidas al agua utilizada en el enfriamiento del molino, o posteriormente, a las condiciones de almacenamiento en las que se pueden dar tanto deshidrataciones (por temperaturas elevadas y baja humedad relativa) como ligeras hidrataciones por aireación.

Un sulfato que aparece por estas causas es la singenita ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a la que se suele atribuir la formación de grumos en el cemento. Su presencia se puede explicar:

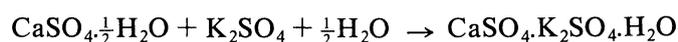
- Por la transformación de la langbeinita que lleva el clinker, debido a la humedad atmosférica (19):



Este “CaSO₄” activo pasa de forma inmediata a $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, según:



- En el molido del cemento si éste tiene un elevado contenido en K_2SO_4 y a temperaturas de 80-160° C en presencia de vapor de agua originado por la inyección de agua en el molino (20). Se forma preferentemente en cementos que contienen sulfato cálcico hemihidratado:



- Por las condiciones de almacenamiento, ya que si éste se hace a temperaturas elevadas puede proseguir la deshidratación del yeso, y el agua desprendida da lugar a la formación de singenita (21) (22). También en almacenamientos en los que la humedad relativa sea elevada (23) (24) (25).

Otro tipo de transformación en los sulfatos, que se produce si las condiciones son de humedad

relativa muy elevada o en el caso de aireaciones muy prolongadas, es la formación de ettringita a partir de los sulfatos cálcicos y los aluminatos (22) (25) (26):



También se podrá dar a partir del $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$.

DetECCIÓN Y ANÁLISIS

Fue Brown en 1936 el primero en detectar, en polvos tomados del recubrimiento del horno, la presencia de una fase identificada como sulfato alcalino. TAYLOR (1) en 1942 identificó como K_2SO_4 una fase encontrada en clínkeres comerciales; hasta entonces se había supuesto que el SO_3 de los clínkeres estaba combinado con parte del CaO como $CaSO_4$.

En la actualidad son varias las técnicas que se emplean para el estudio de los sulfatos en clínkeres y cementos: DRX, IR, ATD, ATG y una combinación de SEM y EDS (microscopía electrónica y espectroscopía de energía dispersiva).

El ATD se utiliza para el análisis de los sulfatos hidratados ($CaSO_4 \cdot 2 H_2O$, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ y ettringita), siendo de especial interés para el caso de hidrataciones y meteorizaciones, incluso para análisis cuantitativos (ATG) (21) (23) (25) (27) (28).

Por DRX también se analizan los sulfatos de clínkeres y cementos, aunque normalmente por la pequeña proporción de éstos, se ha de hacer en fracciones enriquecidas por disolución selectiva de los silicatos. ADAMS (29) y MANDER y colaboradores (30) hacen determinaciones cuantitativas de K_2SO_4 , $2 CaSO_4 \cdot K_2SO_4$, $CaSO_4$ y $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ y semicuantitativas de singenita por este método. El estudio de estas fracciones enriquecidas por el método de Takashima de disolución selectiva de silicatos, ha llevado a la detección de otro sulfato doble que aparece en los clínkeres portland: la aphtitalita ($3 K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) o soluciones sólidas entre K_2SO_4 y Na_2SO_4 , que pueden combinarse en cualquier proporción, detectada por YAMAGUCHI (31) al analizar el sulfato alcalino presente en la fase intersticial de un clínker y determinar, por medida del d-espaciado, su composición como $3 K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ (ligeramente rico en K). MANDER y SKALNY (5) también encuentran aphtitalita en un clínker obtenido en condiciones reductoras. Asimismo se ha detectado en pastas de cemento hidratadas en las que se concentra en la superficie por "exudación o rezumado" (32).

La detección de la forma en que se encuentran los sulfatos en los clínkeres portland también se ha hecho por combinación de SEM y EDS, analizándose por esta técnica $2 CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ y K_2SO_4 (5) (33).

Por último una técnica muy apropiada para el estudio de sulfatos en cementos y clínkeres es la espectroscopía IR. NIEL (34) en su tesis doctoral indica las bandas más adecuadas para el análisis de algunos sulfatos de cemento: $CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$, K_2SO_4 , singenita y ettringita. También proporciona un método para el análisis cuantitativo de mezclas de yeso, hemihidrato y anhidrita natural en cementos. VAZQUEZ estudia las diferencias entre los espectros de anhidrita natural, hemihidrato y yeso (36). En su tesis doctoral (35) estudia cementos conteniendo yeso, hemihidrato y singenita. BENSTED y VARMA (37) analizan los espectros IR de K_2SO_4 , Na_2SO_4 , langbeinita y singenita, así como de la ettringita, el monosulfoaluminato y de los diferentes sulfatos cálcicos. Estos últimos han sido objeto de numerosos estudios por espectroscopía IR (13) (15) (18) (38).

FRAGUADOS ANOMALOS

El fraguado es el cambio de las características de una pasta de cemento con aumento de la consistencia hasta adquirir las propiedades de un sólido.

El inicio y fin del fraguado se determina con la aguja de VICAT (39), aparato constituido por una varilla delgada, cilíndrica, de metal pulimentado, terminada por una sección recta y lisa de 1 mm² de superficie y cargada de modo que el peso total sea de 300 gramos.

El ensayo se hace con una pasta normal, que tiene una consistencia fijada según una determinada norma (39) colocada en un molde troncocónico normalizado de 40 mm de altura.

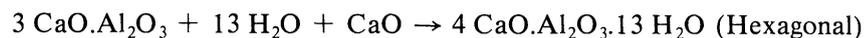
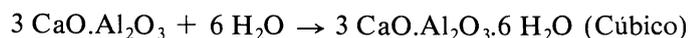
Se dice que ha empezado el fraguado cuando la penetración de la aguja en la pasta es de 35 mm, y que ha terminado cuando penetra en la masa 5 mm. Los tiempos transcurridos hasta el principio y fin del fraguado se cuentan a partir del instante en que empieza el amasado de la pasta. En los cementos portland para que se considere normal, el principio del fraguado ha de darse después de 45 minutos y el final antes de 12 horas.

Hay dos tipos de fraguados anómalos que vienen dados por un endurecimiento rápido y que se denominan “rápido” y “falso”.

En el fraguado rápido la pasta endurece rápida e irreversiblemente con desprendimiento de calor al producirse la combinación con el agua. El falso fraguado también viene dado por un rápido aumento de la consistencia, aunque sin desprendimiento de calor; si se vuelve a amasar la pasta endurecida en este caso, se consigue que la consistencia de la pasta sea similar a la inicial.

Causas del fraguado rápido

El fraguado rápido se da en cementos que no contienen yeso u otro regulador del fraguado, de manera que al mezclar con agua se produce la hidratación de los aluminatos cálcicos, según las siguientes reacciones:



La formación de uno u otro aluminato dependerá de la riqueza en cal de la fase líquida de la pasta de cemento. En cementos ricos en cal, es posible que sólo se forme el segundo. Estas reacciones desprenden el calor que se observa, y los hidratos producidos en ellas con los que confieren la rigidez a la pasta.

Un caso especial de fraguado rápido en cementos portland con elevado contenido en sulfato alcalino ha sido atribuido a la precipitación de singenita (40).

Causas del falso fraguado

Hay numerosas hipótesis para explicar este fenómeno [se han llegado a enumerar hasta treinta y ocho (41)]. La mayoría de ellas apuntan a la presencia en el cemento de sulfato cálcico hemihidrato o de anhídrita soluble, o de ambos, que se disuelven rápidamente en los primeros minutos del amasado precipitando como yeso.

Las razones por las que aparece el fenómeno del falso fraguado en los cementos se resumen en:

- Temperaturas elevadas alcanzadas en la molienda conjunta del clinker y yeso con la consiguiente deshidratación de éste.
- Exposición al aire en ciertas condiciones de humedad relativa (aireación).

Efecto de la temperatura

Para determinados valores en las temperaturas alcanzadas se produce la deshidratación del yeso añadido al clinker como regulador, transformándose en hemihidrato y anhidrita soluble. Estos causan disoluciones sobresaturadas con respecto al yeso.

Según TURRIZIANI (42) en estas condiciones hay una cristalización rápida con el C_3A , de ettringita, produciéndose una especie de fieltro causante del falso fraguado.

ENTINE (43) afirma también que el falso fraguado está relacionado con la estructura yeso-ettringita, estando a su vez condicionado por la fuerza iónica de la disolución dependiente de los sulfatos alcalinos. Estos influyen asimismo en la nucleación.

Para FRIGIONE (44) la precipitación y tamaño de cristales de yeso es la causante del atiesamiento. La forma en que se presenta éste depende de las temperaturas alcanzadas en la molienda: entre 90 y 130° C el desarrollo del falso fraguado es lento y desaparece con tiempos de mezcla de 2 a 3 minutos, mientras que para temperaturas entre 140 y 180° C es rápido y son necesarios de 6 a 8 minutos de amasado para su destrucción.

Efecto de la aireación

La aireación a la que puede estar sometido un cemento afecta en gran manera a las características de éste, influyendo tanto en las resistencias que pueden alcanzar a determinadas edades como a los tiempos de fraguado o incluso a la constitución química (formación de carbonatos, hidratos, etc.) (45), dando lugar también a la aparición o desaparición de fraguados anómalos de manera que se pueden dar los siguientes casos (46):

- Cementos que no presentan nunca falso fraguado, aún después de una larga exposición al aire.
- Cementos que presentan falso fraguado desapareciendo éste después de la aireación.
- Cementos que muestran falso fraguado después de aireados y en los que desaparecen por aireación prolongada.

Inicialmente la aparición del fenómeno del falso fraguado por aireación se atribuía a la carbonatación de los álcalis presentes en el cemento (47), siendo la causa la precipitación rápida de cristales de carbonato cálcico. Aunque se ha demostrado que la adición de carbonatos alcalinos o la presencia de éstos en el cemento pueden producir fraguados anómalos (48), retrasando la formación de ettringita y por precipitación de $CaCO_3$, este caso no es el que se produce por aireación puesto que los sulfatos alcalinos del cemento no se transforman en carbonatos. Además esto lo demostró experimentalmente GILLILAND (14) calentando un cemento aireado que tenía falso fraguado a una temperatura suficiente para transformar el $\beta-CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ en $\beta-CaSO_4$, pero insuficiente para descomponer los hipotéticos carbonatos formados, desapareciendo de esta forma el falso fraguado.

Posteriormente han surgido gran número de explicaciones para este fenómeno, atribuyéndose a causas muy diversas, aunque la aceptada generalmente es que este tipo de falso fraguado es también debido al yeso deshidratado.

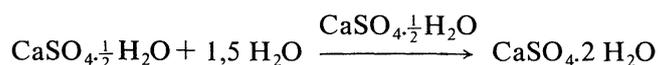
Para HANSEN (49) la aireación produce una inactivación del C₃A y C₃S dado que estos reaccionan con mucha facilidad con el agua y con el CO₂, de manera que sus superficies queden recubiertas por los productos de reacción, impidiendo la rápida reacción del C₃A con el agua y el CaSO₄ al mezclar con el agua. Por lo tanto el yeso deshidratado formado en la molienda producirá una sobresaturación de la fase líquida con cristalización de yeso. SELIGMAN y GREENING (50) afirman que la inactivación de los aluminatos frente a los sulfatos se produce por formación de carboaluminatos hidratados: 3 CaO.Al₂O₃.CaCO₃.10,5 H₂O.

Según MANABE (51) la aireación reduce la acción aceleradora del clinker sobre la precipitación del yeso, aunque no varía el grado de combinación con los aluminatos. Al igual que RIO y TURRIZIANI (46) establecen que un cemento que de falso fraguado por aireación también lo da antes de ésta, aunque la precipitación del yeso ocurre durante el amasado, comprobándolo con tiempos de amasado menores. Estos mismos investigadores creen que la aireación varía las cantidades relativas de hemihidrato y yeso por transformación del primero en el segundo.

Según VAZQUEZ y FERNANDEZ-PEÑA (19), el falso fraguado por aireación se produce en cementos con hemihidrato y en los que se haya producido langbeinita cálcica durante la clinkerización, de forma que ésta reacciona con la humedad ambiente:



El CaSO₄ formado es muy activo y actúa de germen en la transformación del hemihidrato:



Por lo tanto el falso fraguado aparecerá mientras se produzca la reacción I.

Para RICHARTZ (25), el almacenamiento de cementos con elevado contenido en aluminato alcalino produce la deshidratación del yeso a hemihidrato. Este recrystaliza al mezclar con agua y junto con los cristales de ettringita y singenita que se forman simultáneamente se produce la solidificación. Posteriormente se descompone la estructura de cristales de yeso por la reacción con el C₃A y se puede recuperar la plasticidad anterior, a no ser que el contenido de ettringita o singenita sea muy grande.

Otras causas enumeradas por algunos investigadores y no relacionadas con las anteriores son:

- Floculación de los granos del cemento producida por la presencia de hidróxido cálcico formado durante la aireación (52)
- Por comportamiento tixotrópico de los granos de cemento parcialmente hidratados por la aireación (53) que causan el falso fraguado. En este caso el falso fraguado se dio en un cemento con yeso y sin C₃A.

ANEJO

Como se ha visto en la bibliografía estudiada, los sulfatos que pueden aparecer en clinker y cementos portland anhidros, son los siguientes:

- CaSO₄ · 2 H₂O yeso
- β-CaSO₄ · ½ H₂O hemihidrato
- β-CaSO₄ anhidrita insoluble
- γ-CaSO₄ anhidrita soluble

- K_2SO_4 arcanita
- Na_2SO_4 thernardita
- $2 CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ langbeinita cálcica
- $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ singenita
- $3 K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ apthitalita o disolución sólida similar

Los espectros IR, las frecuencias de absorción de las bandas correspondientes y sus asignaciones se incluyen en el presente trabajo. No obstante un estudio amplio de la espectroscopía IR de los compuestos citados se dará a conocer en una posterior publicación.

| K_2SO_4 | Na_2SO_4 | Apt. | Lang. | Asig. |
|------------------------------|------------------------------|----------------------|--|-------------|
| 1163 h 1144 h * 1115 F | 1157 h * 1129 F 1102 h | * 1185 F * 1110 F | * 1204 d 1159 h 1143 F, a 1125 F, a | ν_3SO_4 |
| 981 d | | 987 d | 1018 d | ν_1SO_4 |
| * 618 f | * 637 m 616 m | 617 f | 643 m 628 m 613 m | ν_4SO_4 |

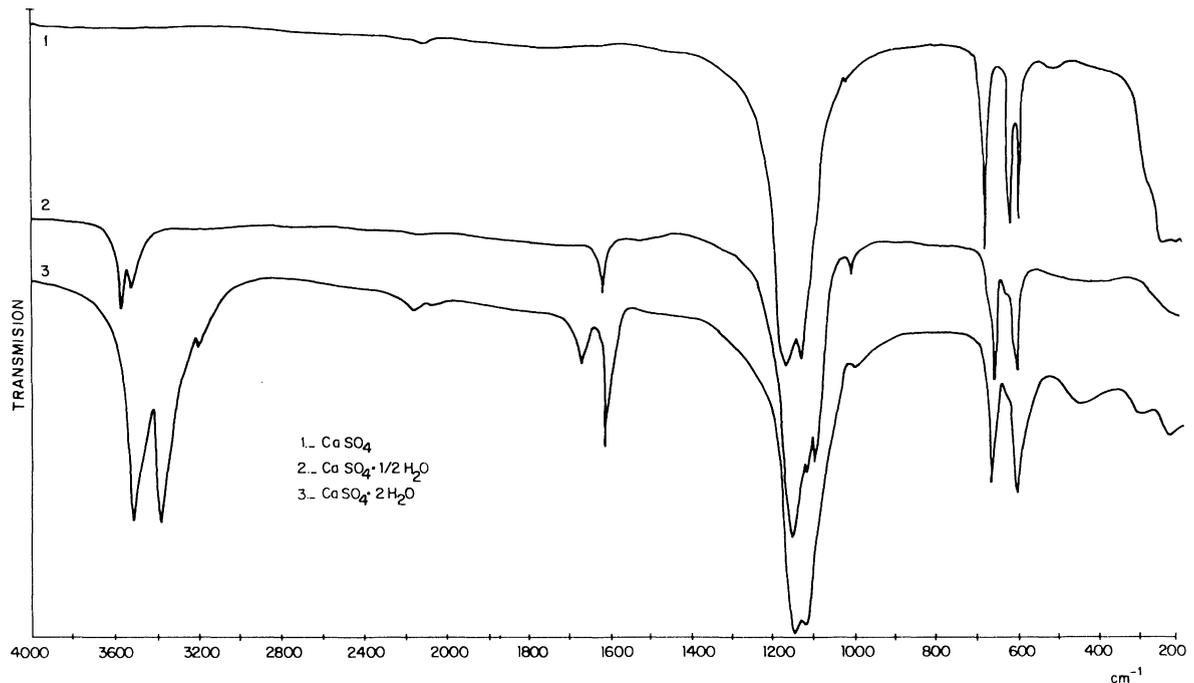
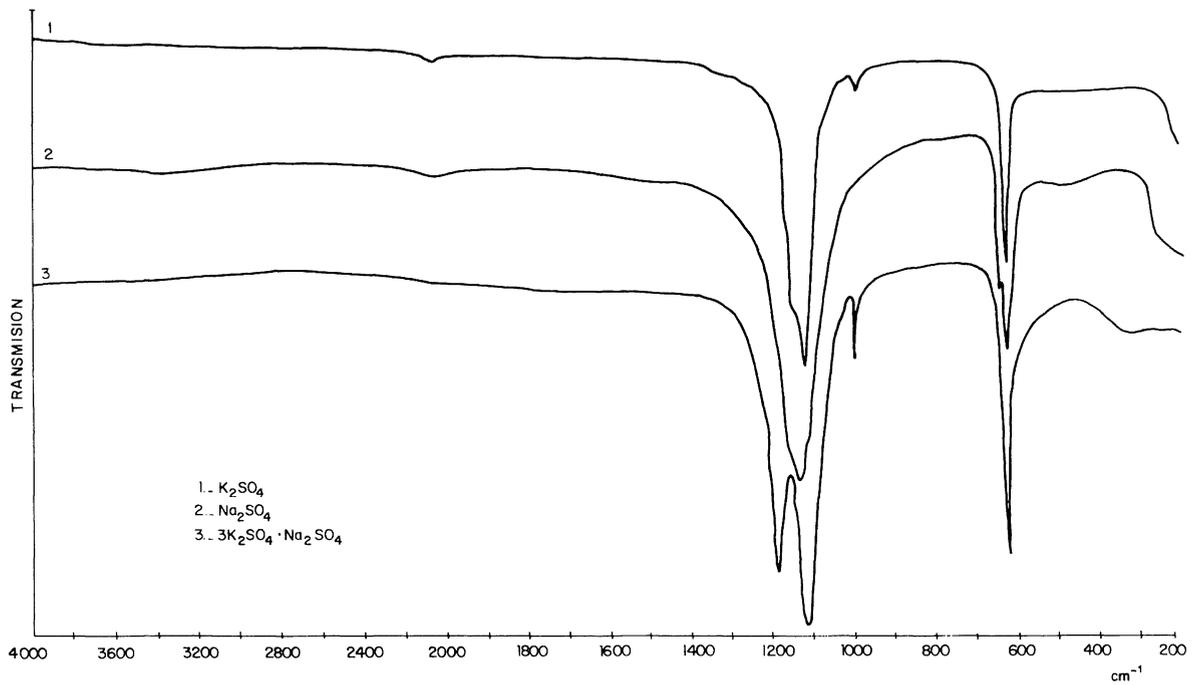
| Yeso | Hem. | Anh. Ins. | Singenita | Asig. |
|--------------------|--------------------------------|-----------------------------|--|---------------|
| 3550 f | * 3610 m | | * 3320 f | ν_3H_2O |
| * 3405 f 3245 d | 3550 m | | | ν_1H_2O |
| * 1680 m 1620 d | 1620 m | | 1680 d, a | ν_2H_2O |
| 1144 F 1120 F | * 1153 F 1116 m * 1094 f | * 1160 F 1122 F | * 1191 F 1139 F * 1125 F 1104 F | ν_3SO_4 |
| 1003 d | 1007 d | 1014 d | 1000 d 979 d | ν_1SO_4 |
| | | | 751 m | flexión M-O-H |
| * 669 m 601 m | * 660 m 625 h 600 m | * 677 f 613 m * 593 m | * 657 m 643 h 602 f | ν_4SO_4 |

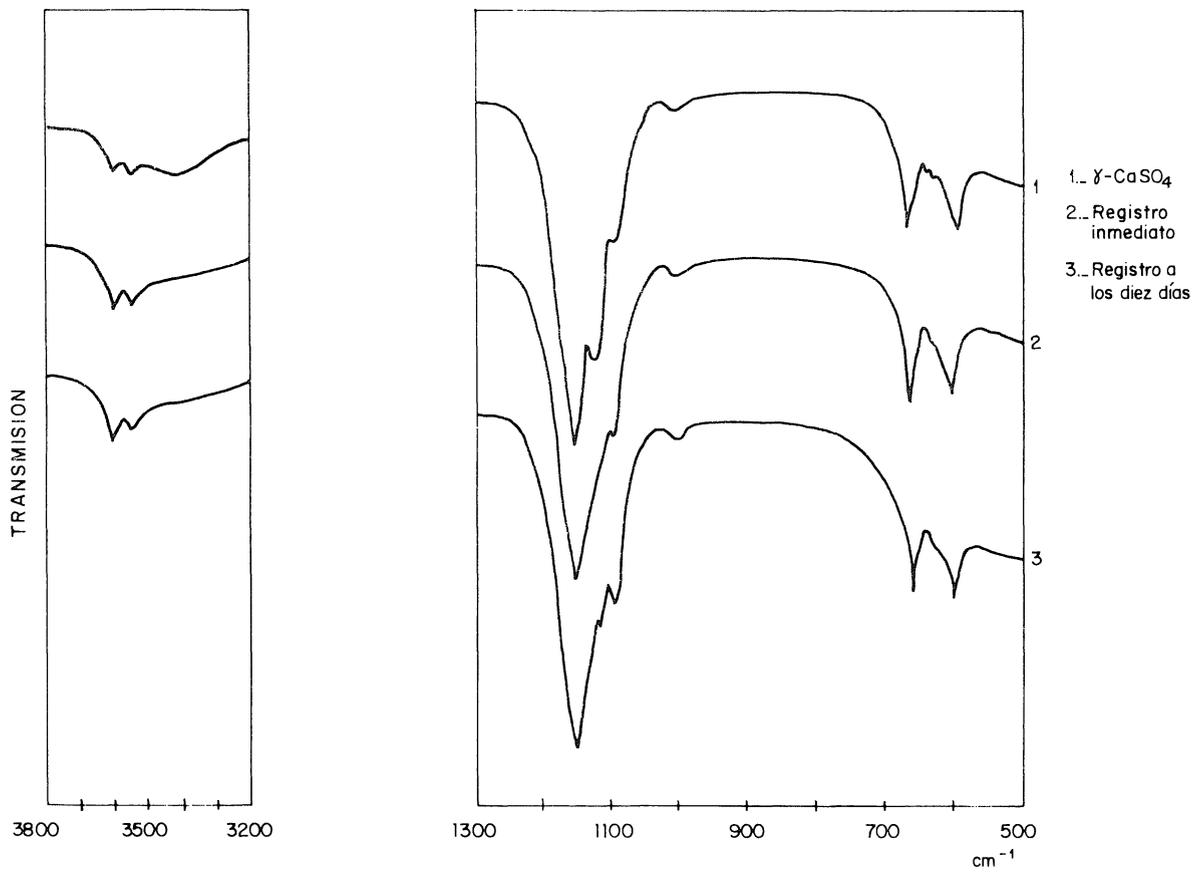
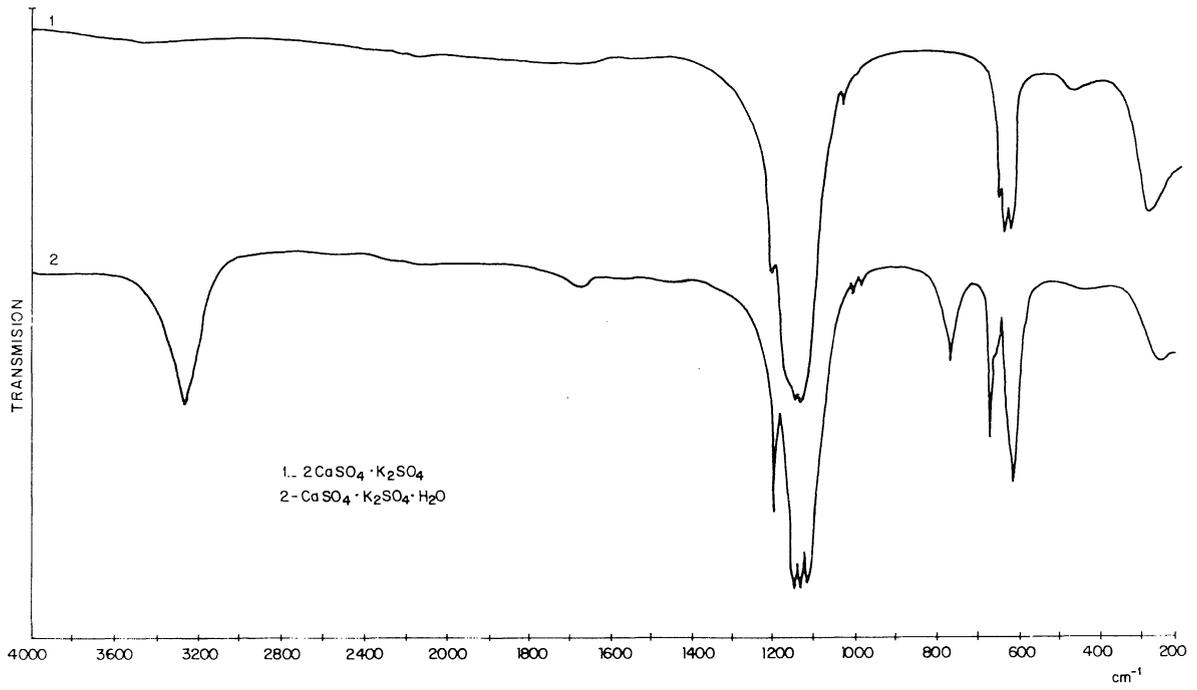
F = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil; h = hombro; a = ancha. Las frecuencias se dan en cm^{-1} . Las bandas más adecuadas para el análisis se señalan con *.

CaSO₄ (Anhidrita soluble)

| Frecuencia (cm ⁻¹) | Asig. | Frecuencia (cm ⁻¹) | Asig. |
|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------|
| (*) 3610 (débil) | $\nu_3\text{H}_2\text{O}$ | 1008 (débil) | $\nu_1\text{SO}_4$ |
| (*) 3550 (débil) | $\nu_1\text{H}_2\text{O}$ | 665 (media) | $\nu_4\text{SO}_4$ |
| (*) 3420 (débil) | | 660 ("hombro") | |
| 1156 (fuertte) | | 633 ("hombro") | |
| 1127 (media) | $\nu_3\text{SO}_4$ | 625 ("hombro") | |
| 1097 (débil) | | 594 (media) | |

Las bandas señaladas con (*) se deben a H₂O y por consiguiente no son características de la anhidrita soluble.





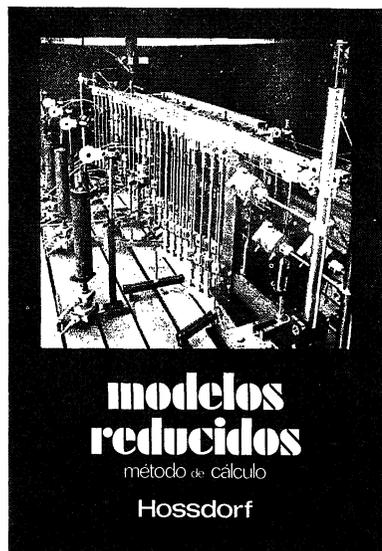
BIBLIOGRAFIA

- (1) TAYLOR, W. C.: J. of Research of the N.B.S. vol. (29), 437, (1942).
- (2) GOLDMANN, W.; KREFT, W. y SCHUTTE, R.: World Cement Technology 12 (9), 424 (1981).
- (3) NEWKIRT, T. F.: III Simposio Internacional de la Química del Cemento, LONDRES, 151-167, (1952).
- (4) POLLIT, H. W. y BROWN, A. W.: V Simposio Internacional de la química de los cementos, TOKYO, vol. I, 322 (1968).
- (5) MANDER, J. E. y SKALNY, J. P.: Am. Ceram. Soc. Bull. vol. 56, (11) 987 (1977).
- (6) GUTT, W. y SMITH, M. A.: Cement Technology, 143, sep. (1971).
- (7) AMAFUJI, M. TSUMAGARI, A.: V Simposio Internacional de la Química del Cemento, TOKYO. vol. 1, 136 (1968).
- (8) OSBAECK, B.: Cemento y Hormigón, 52, 647 (1981).
- (9) MEADE, R. K.: Portland Cement. (1926).
- (10) MARGARIT, A. y PUYG, M.: Monografía n.º 220 del IETCC (1962).
- (11) RIDDELL, C. W.: Rock Products, 68, mayo (1950).
- (12) TAKEMOTO, K.; ITO, I. y HIRAYAMA, K.: Rock Products, 62, 140, (1959).
- (13) BACHIORRINI, A.: Il Cemento 1, 23 (1977).
- (14) GILLILAND, J. L.: J. Am. Conc. Inst. 809, junio (1951).
- (15) BENSTED, J.: Il Cemento 3, 139 (1975).
- (16) POWEL, D. A.: Nature 182, 792 (1958).
- (17) MORRIS, R. J.: Nature 198, 1298 (1963).
- (18) HAMAD, S. D.: Trans. J. Br. Cera. Soc. 80, 56, (1981).
- (19) VAZQUEZ, T. y FERNANDEZ-PEÑA, O.: Cuadernos de investigación del IETCC n.º 34 (1981).
- (20) KURDOWSKI, W. y WELISZEK, Z.: VII Congreso Internacional de la Química del Cemento, PARIS, vol. 2, 288 (1980).
- (21) NIELSEN, H. C.: Rock Products. 77, 2, 72 (1974).
- (22) SPRUNG, S.: Zement-Kalk-Gips, 6, 305 (1978).
- (23) FOREST, T.: Rev. Mat. Constr. 557, 35 (1962).
- (24) MATOUSCHEK, V. F.: Zement-Kalk-Gips, 8, 395 (1972).
- (25) RICHARTZ, V. M.: Zement-Kalk-Gips, 2, 67 (1973).
- (26) G. PAREDES, P.; CALLEJA, J.; VAZQUEZ, T. y CEBRIAN, J. L.: Materiales de Construcción 136, 17 (1969).
- (27) BENSTED, J.: Il Cemento 3, 117 (1979).
- (28) RUIZ DE GAUNA: Materiales de Construcción 152, 5 (1974).
- (29) ADAMS, L. D.: Amer. Ceram. Soc. Bull. 52, 355 (1973).
- (30) MANDER, J. E.; ADAMS, L. D. y LARKIN, E. E.: Cem. Conc. Res. 4, 533 (1974).
- (31) YAMAGUCHI, G. y TAKAGI, S.: V Simp. Int. de la Química del Cemento, TOKYO, vol. I, 181 (1968).
- (32) TRIVIÑO, F.: Tesis Doctoral, Madrid (1973).
- (33) SKALNY, J. y MAYCOCK, J. N.: J. Am. Ceram. Soc. 57, 253 (1974).
- (34) NIEL: Tesis Doctoral, Aachen (1962).
- (35) VAZQUEZ, T.: Tesis Doctoral, Madrid (1975).
- (36) VAZQUEZ, T.: Materiales de Construcción n.º 135 (1969).
- (37) BENSTED, T. y VARMA, S. P.: World Cement Tech. 8, 16 (1977).
- (38) BACHIORRINI, A. y MURAT, M.: Il Cemento 3, 151 (1976).
- (39) Pliego de prescripciones técnicas generales para la recepción de cementos RC-75 (M.O.P. 1975).

- (40) JUGOVIC, Z. T. y GILLAM, J. L.: J. Mater. 3, 517 (1968).
- (41) TRIVIÑO, F.: CEMCO-76 del IETCC (1976).
- (42) TURRIZIANI, R.: I leganti e il caestruzzo. Roma. (1972).
- (43) ENTINE, Z. B. KLIQUEVA, L. S. y PAPIACHULI, I.: 7.º Congreso Int. de la química del cemento vol. 2, 117. PARIS (1980).
- (44) FRIGIONE, G.: Il Cemento, 3, 207 (1978).
- (45) G. PAREDES, P.: Cuadernos de investigación del IETCC n.º 14, 16, 17, 18 y 19 (1968-69).
- (46) RIO A. y TURRIZIANI, R.: IV Congreso Int. de la Química del Cemento. WASHINGTON (1960).
- (47) BOGUE, R. H.: La química del cemento portland, New York (1947).
- (48) COSTA, V. y MASSAZZA, F.: Il Cemento 4, 181 (1975).
- (49) HANSEN, W. C.: IV Congreso Int. de la Química del Cemento. WASHINGTON, 387 (1960).
- (50) SELIGMANN, P. y GREENING, N. R.: idem. 408-410.
- (51) MANABE, T.: idem. 404-408.
- (52) SWAIZA, M. A.: idem 416-417.
- (53) KALOUSEK, G. L.; JUGOVIC, Z. T. y GILLAM, J. L.: Cer. Bull. 46, 3, 270 (1967).
- (54) SHIN, G. Y. y GLASSER, F. P.: Cement and Concrete Research, v. 13, pp. 135-140 (1983).

* * *

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



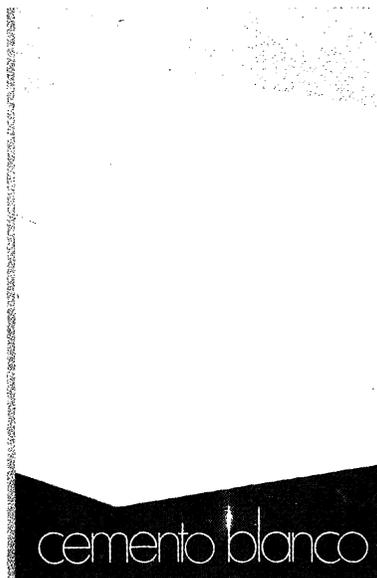
Modelos reducidos. Método de cálculo

H. Hossdorf, Ingeniero.Civil

La técnica de los ensayos en modelos reducidos de estructuras sufre hoy día una decisiva metamorfosis. Hasta hace poco era un medio más bien de artesanía, que no siempre era tomado en serio por los académicos teorizantes para comprender el comportamiento resistente de las estructuras complejas y al que se acudió las más de las veces, como a un último remedio debido a sus indiscutibles insuficiencias. Sin embargo, en poco tiempo y gracias a su conexión con los ordenadores digitales, se ha transformado en un instrumento científicamente valioso, que no puede quedar a un lado en la práctica diaria del Ingeniero Proyectista.

Un volumen encuadernado en cartón plastificado con lomo de tela, de 17 x 24 cm, compuesto de 250 páginas, 158 figuras y fotografías.

Precios: 1.800 ptas.; \$ USA 26.00.



Cemento blanco

Julián Rezola
Ingeniero Químico Dipl. I. Q. S.

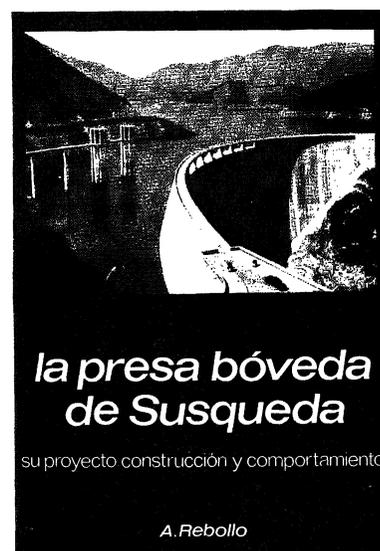
Sabido es que existe una extensa y documentada bibliografía sobre el cemento gris; en cambio, no puede decirse lo mismo acerca del cemento portland blanco, ya que los escritos existentes se refieren tan sólo a algunas peculiaridades que le distinguen de aquél.

El autor nos ofrece sus profundos conocimientos y su larga experiencia tanto en laboratorio como en fabricación.

La parte descriptiva del libro se complementa con gráficos, diagramas y fotografías de gran utilidad, destinados a conseguir la aplicación apropiada de este aglomerante.

Un volumen encuadernado en cartón policarado, de 17,4 x 24,3 cm, compuesto de 395 páginas, numerosas figuras, tablas y ábacos.

Precios: España, 1.700 ptas.; extranjero, \$ 34.



La presa bóveda de Susqueda

A. Rebollo,
Dr. Ingeniero de Caminos

El esfuerzo del constructor de presas se sitúa, por su pretensión de perennidad, a contracorriente de las tendencias de la civilización actual, caracterizada por lo fungible. Pueden evocarse las 10.000 grandes presas en funcionamiento o en construcción que están envejeciendo y reclaman los cuidados gerontológicos para mantener y perfeccionar su servicio y garantizar su inalienable pretensión de perennidad. En la medida en que todas nuevas obras, grandes o pequeñas, son portadoras de riesgos ecológicos y, a veces, catastróficos, que aumentan con el envejecimiento, la gerontología de las presas es todo un emplazo. La acción adelantada de Arturo Rebollo en este terreno marca un camino a seguir para todos los que aman su propia obra con la devoción paternal que él ha puesto en Susqueda.

Un volumen encuadernado en cartón plastificado con lomo de tela, de 18 x 24,5 cm, compuesto de 408 páginas, 330 figuras y fotografías y 39 tablas.

Precios: 1.700 ptas.; extranjero, \$ USA 24.00.