

Espectroscopía IR de sulfatos en clínkeres y cementos

IR spectroscopy of sulphates in clinkers and cements

I. DE LA CRUZ (*), T. VAZQUEZ y O. FERNANDEZ PEÑA
IETcc/CSIC
Madrid - España

RESUMEN

La espectroscopía infrarroja es una técnica de gran utilidad en la Química del Cemento. En el presente trabajo se aplica al estudio de numerosos sulfatos que pueden tener incidencia en el fenómeno de falso fraguado, y se estudian cualitativa y semicuantitativamente cuando forman parte del clínker o cemento portland.

SUMMARY

Infrared spectroscopy is a very useful technique in Cement Chemistry. This work is devoted to the study of a large number of sulphates that should have an incidence in false set phenomena, and they are qualitative and semi-quantitatively studied when they are in some degree in the clinker or in the portland cement.

1. INTRODUCCION

En MATERIALES DE CONSTRUCCION se ha publicado un artículo (1) en el que se desarrolla un estudio bibliográfico de los sulfatos más importantes que pueden estar presentes en el cemento portland y que de alguna manera pudieran influir en el falso fraguado del cemento. También se indicaba que aquel estudio se realizaba como fase previa de un amplio trabajo experimental llevado a cabo en el Instituto Eduardo Torroja.

En el presente artículo se da cuenta de los estudios hechos a través de espectroscopía IR y de los resultados obtenidos en aquellos trabajos experimentales citados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Sulfatos estudiados:

Son los siguientes:

— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yeso

(*) Dirección actual: Fibrotubo-Fibrolit, S.A. Carretera General de Andalucía km 30,200 Valdemoro (Madrid).

1. INTRODUCTION

A paper (1) was published in MATERIALES DE CONSTRUCCION in which a bibliographic study of the most important sulphates which could be found in portland cement and which could, in some way, influence the false setting of the cement, was developed. It was pointed out that that study was made as previous phase of a wider experimental work carried out in the Instituto Eduardo Torroja.

In this paper, an account of the studies carried out through IR spectroscopy and of the results obtained in that experimental research is given.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Studied sulphates:

The are:

— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gypsum

(1) Present adress: Fibrotubo-Fibrolit, S.A. Valdemoro (Madrid). Carretera General de Andalucía km 30,200.

- β -CaSO₄.1/2H₂O hemihidrato
- β -CaSO₄ anhidrita insoluble
- γ -CaSO₄ anhidrita soluble
- K₂SO₄ arcanita
- Na₂SO₄ thernardita
- 2CaSO₄.K₂SO₄ langbeinita cálcica
- CaSO₄.K₂SO₄.H₂O singenita
- 3K₂SO₄.Na₂SO₄ aphthitalita o disolución sólida similar.

2.2. Síntesis

Se han utilizado como productos de partida reactivos puros (R.A.) de Merck y de Probus: CaSO₄.2H₂O; K₂SO₄ y NaSO₄.10H₂O.

- El β -CaSO₄ se obtiene deshidratando el CaSO₄.2H₂O a 400° C durante 24 horas.
- El β -CaSO₄.1/2H₂O a partir del CaSO₄.2 H₂O calentándolo inicialmente durante 24 horas a 110° C y posteriormente el γ -CaSO₄ obtenido se expuso a temperatura ambiente y 98 % de humedad relativa hasta peso constante.
- El γ -CaSO₄ se obtuvo calentando CaSO₄.2H₂O a 110° C durante 72 horas. Posteriormente se conservó en atmósfera exenta de humedad.
- El Na₂SO₄ se obtuvo deshidratando el Na₂SO₄.10H₂O a 110° C durante 24 horas.
- La *langbeinita cálcica* (2CaSO₄.K₂SO₄) se obtuvo mezclando estequiométricamente, en una mezcladora "túrbula", durante una hora, K₂SO₄ y CaSO₄.2H₂O. Posteriormente se prosiguió la homogeneización durante una hora en mortero mecánico de ágata y con acetona como medio líquido. Una vez seca la muestra se introdujo en un horno, a 400° C durante 24 horas; finalmente y durante otras 24 horas se mantuvo a una temperatura de 800° C.
- *Singenita* (CaSO₄.K₂SO₄.H₂O). Niel (2) para la síntesis de este compuesto emplea un método basado en mezclar una disolución saturada de K₂SO₄, a 34° C, con una disolución diluida de CaCl₂. El precipitado que obtiene se filtra y lava con agua helada y posteriormente se seca a vacío a 60° C. Este método resultó laborioso y poco eficaz por lo que en el presente trabajo se desarrollaron nuevos métodos de síntesis:

Se mezcla estequiométricamente (1 : 1)

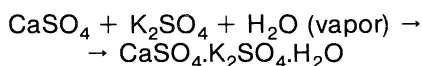
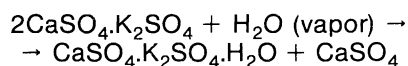
- β -CaSO₄.1/2 H₂O hemihydrate
- β -CaSO₄ insoluble anhydrite
- γ -CaSO₄ soluble anhydrite
- K₂SO₄ arconite
- Na₂SO₄ thernardite
- CaSO₄.K₂SO₄ calcium langbeinite
- CaSO₄.K₂SO₄.H₂O syngenite
- 3 K₂SO₄.Na₂SO₄ aphthitalite or similar solid solution

2.2. Synthesis

CaSO₄.2 H₂O; K₂SO₄ and NaSO₄.10 H₂O have been used as pure reactive (R.A.) starting products Merck and Probus. CaSO₄.2 H₂O; K₂SO₄ and NaSO₄.10 H₂O.

- β -CaSO₄ is obtained dehydrating CaSO₄.2 H₂O at 400° C for 24 hours.
- β -CaSO₄.1/2 H₂O from CaSO₄.2 H₂O first heating it at 110° C for 24 hours, and then, exposing the obtained γ -CaSO₄ at the room temperature and a relative humidity of 98 % until a constant weight was reached.
- CaSO₄ was obtained heating CaSO₄.2 H₂O at 110° C for 72 hours. Then, it was maintained in an atmosphere free of humidity.
- Na₂SO₄ was obtained dehydrating Na₂SO₄.10 H₂O at 110° C for 24 hours.
- Calcium langbeinite (2CaSO₄.K₂SO₄) was obtained mixing stoichiometrically K₂SO₄ and CaSO₄.2 H₂O in a "TURBULA" mixer, for an hour, the homogeneization continued for an hour in an agata mechanic mortar and with acetone as the liquid medium. Once the sample was dry, it was introduced in a furnace at 400° C for 24 hours; finally, it was kept at a temperature of 800° C for another 24 hours.
- Syngenite (CaSO₄.K₂SO₄.H₂O). Niel (2) uses a method based on the mixture of a solution saturated of K₂SO₄, at 35° C with a solution diluted of CaCl₂. The precipitate thus obtained is filtered and washed with very cold water and then dried under vacuum conditions at 60° C. This method proved to be rather laborious and not very efficient, so in this work, new methods of synthesis have been developed: K₂So₄ and 2 CaSO₄.K₂SO₄ are mixed stoichiometrically (1 : 1) and the mixture is homogeneized; then, it is kept scattered at room temperature and a relative humidity of 90 %.

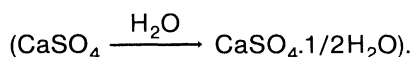
K_2SO_4 y $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ y se homogeneiza la mezcla; posteriormente se mantiene extendida en ambiente de humedad relativa del 90 %. Al cabo de unas horas se obtiene singenita pura, al darse las reacciones:



Asimismo la singenita se obtiene con facilidad, de forma similar a la mencionada, con el empleo de $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$, e incluso con $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, aunque en este caso la reacción es más lenta.

- *Aphthalita* ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) y disoluciones sólidas similares. Se obtuvieron mezclando y homogeneizando en medio líquido (etanol) K_2SO_4 y Na_2SO_4 en relación 3 : 1 y posteriormente calentando a $600^\circ C$ durante una hora. El proceso se repitió tres veces con el fin de asegurar una reacción completa. Las disoluciones sólidas K_2SO_4/Na_2SO_4 se hicieron de forma similar, ajustando adecuadamente las proporciones de los reactivos de partida.

Se comprobó por difracción de rayos X y por la propia espectroscopía IR que los compuestos obtenidos eran puros. En el caso de anhidrita soluble ($\gamma\text{-CaSO}_4$) y en razón de su higroscopicidad, no fue posible registrarla con difracción sin que previamente sufriera una transformación



2.3. Espectroscopía IR de los sulfatos estudiados

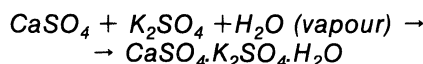
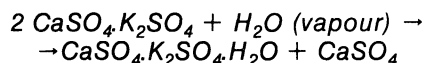
En el presente trabajo se recoge el Anejo de la publicación (1), en el que se dieron los espectros IR así como las bandas de absorción correspondientes y su asignación, que se realizan en función de la coordinación tetraédrica del SO_4^{2-} .

Los sulfatos que contienen agua formando parte de su estructura, dan también las bandas de absorción correspondientes a los modos de vibración de la molécula H_2O .

En general las frecuencias a las que aparecen las diferentes bandas se corresponden bien con las dadas en bibliografía y citadas en (1).

Los valores de las frecuencias de las bandas características de la anhidrita soluble discrepan algo de los resultados dados en

After some hours pure syngenite is obtained, as the following reactions have taken place:



Likewise, the syngenite is easily obtained in the same previously mentioned way with $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ or even $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, though in this case the reaction is slower.

- *Aphthalite* ($3 K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) and similar solid solutions. They were obtained mixing and homogeneizing in a liquid medium (ethanol) K_2SO_4 and Na_2SO_4 in 3 : 1 relation, and the heating for an hour at $600^\circ C$. The process was repeated three times with the aim of ensuring a complete reaction. Solid solutions K_2SO_4/Na_2SO_4 were made in a similar way, adjusting adequately the proportions of the starting reactives.

That the obtained compounds were pure was tested by X ray diffraction and IR spectroscopy. In the case of the soluble anhydrite ($\gamma\text{-CaSO}_4$) and due to its hygroscopicity, it could not be registered with diffractometric R.X. without a previous transformation.

2.3. IR spectroscopy of the studied sulphates

In this work the Supplement of the publication (1) is adjoined, in which the IR spectra and also the corresponding absorption bands and its assignment —carried out in relation to the SO_4^{2-} tetrahedral coordination— were given.

The sulphates containing water as a part of its structure also produce absorption bands corresponding to the vibration of the H_2O molecule.

In general, the frequencies at which the different bands appear are consistent with those given in the bibliography and mentioned in (1).

The frequency values of bands typical of soluble anhydrite differ somehow from the results given in bibliography (3,4); however, it can be explained, since these authors assign bands of $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ to the soluble anhydrite, because of the hygroscopicity already mentioned. Hamad (5) presents the spectrum of $\gamma\text{-CaSO}_4$ only in the region of $\nu_4\text{-SO}_4$. The values given by Hamad are in accordance with

bibliografía (3,4) ello se explica lógicamente porque estos autores asignan bandas de $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ a la anhidrita soluble, a causa de la higroscopicidad ya mencionada. Hamad (5) presenta el espectro de la $\gamma\text{-CaSO}_4$ tan solo en la región de $\nu_4\text{-SO}_4$ sin hacer referencia al resto de las bandas; los valores dados por Hamad coinciden con los obtenidos en el presente trabajo.

La fig. 1 da los espectros de la anhidrita soluble ya con una ligerísima transformación en $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, visible por sus bandas en 3610, 3550 cm^{-1} (de vibraciones de valencia OH simétrica y antisimétrica) y en 660 cm^{-1} ("hombro" muy débil); también se observa una banda débil hacia 3.420 cm^{-1} , de agua adsorbida. La transformación incipiente va haciéndose más evidente en los espectros de las muestras registradas, respectivamente, de forma inmediata y después de 10 días de obtención de la anhidrita soluble. En este caso el espectro corresponde al $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Los espectros de disoluciones sólidas $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ se dan en la fig. 2 y corresponden a muestras con baja proporción de Na_2SO_4 : 5-10 y 15 % en peso. Las disoluciones sólidas $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ en relación molar 3 : 1, 1 : 1 y 1 : 3 se dan la fig. 3.

En estos espectros se observan los desplazamientos de las bandas $\nu_3\text{-SO}_4$ y $\nu\text{-SO}_4$ con respecto a los valores característicos de dichas bandas en el K_2SO_4 y el Na_2SO_4 puros.

Las bandas se van desplazando hacia frecuencias menores y mayores hasta

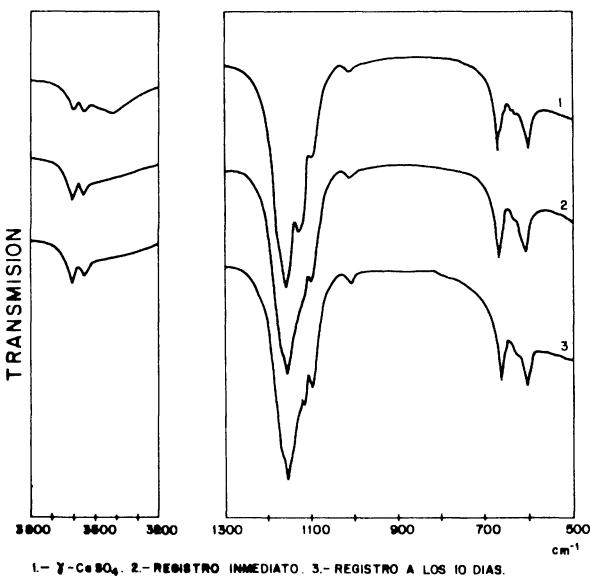


Fig. 1

those obtained in this work.

Figure 1 gives the spectra of soluble anhydrite with a very slight transformation in $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, visible through its bands at 3.610, 3.550 cm^{-1} (of vibrations of symmetrical and antisymmetrical OH valency) and at 660 cm^{-1} (very weak "shoulder"); it can also be observed a weak band of adsorbed water, at about 3.420 cm^{-1} . The incipient transformation becomes more and more evident in the spectra of the registered samples: first, immediately, and then after 10 days been obtaining soluble anhydrite. In this case, the spectrum corresponds to $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

The spectra of $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ solid solutions are given in Fig. 2 and correspond to samples with a low proportion of Na_2SO_4 : 5-10 and 15 % weigh $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ solid solutions in molar relation 3 : 1, 1 : 1 and 1 : 3 are given in Fig. 3.

In these spectra, displacements of $\nu_3\text{-SO}_4$ and $\nu\text{-SO}_4$ bands, as regards the characteristic values of such bands in pure K_2SO_4 and Na_2SO_4 are observed.

The bands shift towards lower and higher frequencies until they acquire a minimum or maximum value for the solid solution with molar relation 3 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

It is also possible to relate the band frequencies with the composition of the apthitalite phase. That information is also provided by the measurement of the absorbances, as it will be seen in 2.5.1.

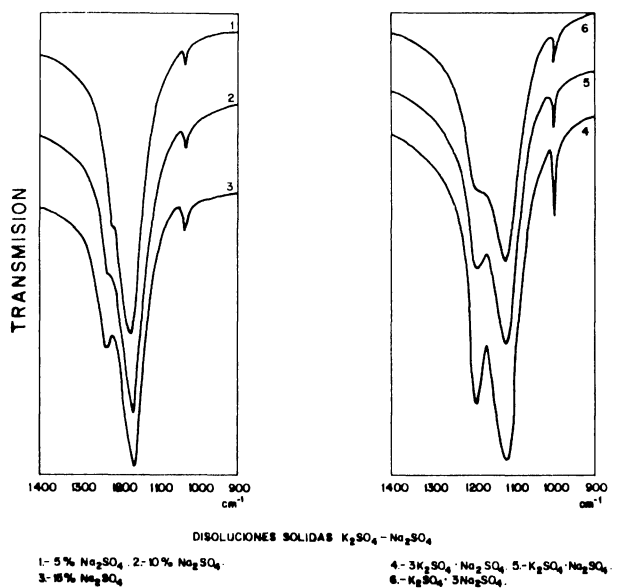


Fig. 2

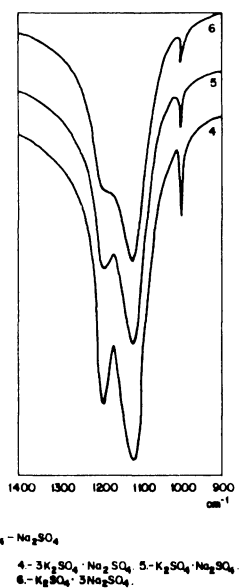


Fig. 3

tomar un valor mínimo o máximo para la disolución sólida con relación molar $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$.

También es posible relacionar las frecuencias de las bandas con la composición de la fase aptitalita. La medida de las absorbancias también dan esa información como se verá en 2.5.1.

2.4. Estudio espectroscópico de mezcla de sulfatos

Se estudian los espectros IR de diversas mezclas de sulfatos, binarias y ternarias. En el Tabla 1 se dan los componentes y las proporciones empleadas.

2.4. Spectroscopic study of sulphate mixtures

The IR spectra of various binary and tertiary sulphate mixtures have been studied. The compounds and proportions used are given in Table 1.

TABLA 1

Mezclas binarias					Mezclas ternarias		
S/K	20/80	50/50	80/20		Y/S/L	65/25/10	55/20/25
S/H	20/80	40/60	60/40	80/20	H/S/K	45/45/10	37/37/25
S/Y	20/80	40/60	60/40	80/20		25/65/10	20/55/25
K/H	10/90	25/75	40/60		S = $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ (singenita)		
K/Y	10/90	25/75	40/60		K = K_2SO_4		
H/Y	20/80	50/50	80/20		H = $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ (hemihidrato)		
					Y = $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ (yeso)		
					L = $2 CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ (langbeinita cálcica)		

2.4.1. Mezclas binarias

En las figuras 4-9 se dan los espectros correspondientes a las mezclas binarias.

La observación del espectro de las bandas de una indicación válida sobre los tipos de sulfatos que están presentes en las mezclas; esta indicación puede lógicamente comprobarse con seguridad por la medida de la frecuencia de las bandas de absorción.

Dado que el estudio particularizado de los espectros IR de las mezclas que figuran en el Cuadro 1 sería muy prolijo, tan sólo se desarrollarán parcialmente algunos ejemplos.

La mezcla de *singenita* y *hemihidrato* se detecta rápidamente por las correspondientes bandas de vibración de valencia OH (zona de $3.200-3.700 \text{ cm}^{-1}$). No obstante es posible que a causa de meteorizaciones ligeras del cemento anhidro haya algo de agua adsorbida que en el espectro IR enmascare aquellas bandas específicas de los sulfatos. Por ello es conveniente estudiar las bandas de vibración

2.4.1. Binary mixtures

The spectra corresponding to binary mixtures are given in Figures 4-9.

The observation of the aspect of the bands gives an indication of the kind of sulphates present in the mixtures; this indication can be tested with complete certainty through the measurement of the frequency of the absorption bands.

As a detailed study about the IR spectra of the mixtures which appear in Table 1 would be very prolix, only some examples will be partially developed.

The mixture of syngenite and hemihydrate is quickly detected by the corresponding vibration bands of valency OH (zone at $3.200-3.700 \text{ cm}^{-1}$). However, it is possible that, due to light meteorization of the anhydrous cement, there might be some adsorbed water which in the IR spectrum overlap those bands specific of the sulphates.

del tetraedro SO_4 . Así en 1.191 cm^{-1} se destaca un “hombro” muy característico de singenita, y una banda hacia 1.094 cm^{-1} de hemihidrato, esta banda se desplaza hacia mayor frecuencia a medida que la relación hemihidrato/singenita disminuye de tal forma que la proporción de la mezcla singenita/hemihidrato se relaciona directamente con la frecuencia de la banda.

En la zona $\nu_4\text{-SO}_4$ ($600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$) las variaciones de las bandas de absorción se concretan en un ensanchamiento progresivo de la banda en 660 cm^{-1} y el aumento de la intensidad relativa de la banda en 600 cm^{-1} con respecto a aquellas de 660 cm^{-1} . Los espectros correspondientes a las mezclas de *singenita* y yeso (en proporciones de 20/80 - 40/60 - 60/40 - 80/20) se caracteriza entre otros aspectos, por el ensanchamiento de las bandas específicas del yeso (en la zona $1.100\text{-}1.150 \text{ cm}^{-1}$) con desplazamientos progresivos a medida que la proporción de *singenita* aumenta en la mezcla. Así, se observa que la banda en 1.143 cm^{-1} del espectro del yeso se desplaza hacia frecuencias más bajas y que la que está en 1.120 cm^{-1} , hacia más altas. Ello parece que es debido a la influencia de las bandas en 1.139 y 1.125 cm^{-1} características de *singenita*.

El “hombro” en 1.191 cm^{-1} en la mezcla 20/80 debido a *singenita* ya es banda definida en la mezcla 40/60.

Las mezclas de K_2SO_4 y yeso (en proporción 10/90 - 25/75 y 40/60) dan espectros en los cuales las bandas de absorción en 1.144 y 1.120 cm^{-1} —características de yeso— se desplazan hacia menor frecuencia a medida que aumenta la proporción de K_2SO_4 . También la intensidad de la banda en 1.115 cm^{-1} —características del K_2SO_4 — aumenta de forma gradual, hasta superar la de la banda en 1.139 cm^{-1} —correspondiente a la del yeso en 1.144 cm^{-1} , desplazada— para la mezcla 40/60.

En la zona de $\nu_4\text{-SO}_4$, en 618 cm^{-1} , aparece la banda característica del espectro IR de aquel sulfato, lógicamente con mayor intensidad a medida que aumenta la proporción de K_2SO_4 en la mezcla.

Los espectros de las mezclas de *hemihidrato* y yeso (en proporciones 20/80 - 50/50 - 80/20) dan unas bandas específicas de H_2O muy significativas. Así con el aumento progresivo de *hemihidrato* en la mezcla, aparece primero un “hombro” hacia 3.600 cm^{-1} que se define como banda posteriormente, mientras que en 3.550 y 3.405 cm^{-1} las bandas de absorción

*For that reason, it is convenient to study the vibration bands of the SO_4 tetrahedron. So, at 1.191 cm^{-1} , a “shoulder” characteristic of *singenite* and a band characteristic of *hemihydrate* can be seen at 1.191 cm^{-1} and 1.094 cm^{-1} respectively; the latter shift towards higher frequencies as the *singenite/hemihydrate* relation decreases, so that the proportion of the *singenite/hemihydrate* mixture is closely related to the frequency of the band:*

*In the $\nu_4\text{-SO}_4$ zone ($600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$), the variations to the absorption bands come down specifically to a gradual widening of the band at 660 cm^{-1} and an increase in the relative intensity of the band at 600 cm^{-1} . The spectra corresponding to the *singenite* and gypsum mixture (in proportions of 20/80-60/40-80/20) are characterized, among other things, by the widening of bands typical of the gypsum (in the zone $1.100\text{-}1.150 \text{ cm}^{-1}$), with gradual shift as the proportion of *singenite* increases in the mixture. Thus, it can be observed that the band of the gypsum spectrum at 1.143 cm^{-1} displaces towards lower frequencies and that one at 1.120 cm^{-1} does it towards higher ones. That seems to be due to the influence of the bands at 1.139 and 1.125 cm^{-1} characteristic of *singenite*.*

*The “shoulder” at 1.191 cm^{-1} in the mixtures 20/80 due to *singenite* is by now a clearly defined band in the mixture 40/60.*

The mixtures of K_2SO_4 and gypsum (in proportion 10/90-25/75 and 40/60) give spectra in which the absorption bands at 1.144 and 1.120 cm^{-1} —characteristic of gypsum— shift towards lower frequencies as the proportion of K_2SO_4 increases. The intensity of the band at 1.115 cm^{-1} —characteristic of K_2SO_4 — also increases gradually, until it overcomes that of the band at 1.139 cm^{-1} —corresponding to that of the gypsum at 1.144 cm^{-1} displaced— for the mixture 40/60.

In the $\nu_4\text{-SO}_4$ zone, at 618 cm^{-1} , the band characteristic of the IR spectrum of that sulphate appears, logically, with bigger intensity as the proportion of K_2SO_4 in the mixture increases.

*The spectra of the mixtures of *hemihydrate* and gypsum (in proportion 20/80 - 50/50 - 80/20) give some very relevant specific bands of H_2O . Thus, with the progressive increase of *hemihydrate* in the mixture, a “shoulder” at 3.600 cm^{-1} appears first, which will be defined as a band later on, while at 3.550 and 3.405 cm^{-1} , the absorption bands (characteristic of gypsum) decrease in intensity.*

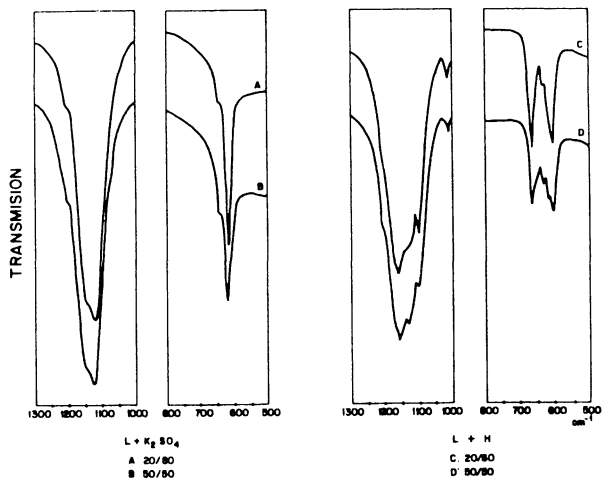


Fig. 4

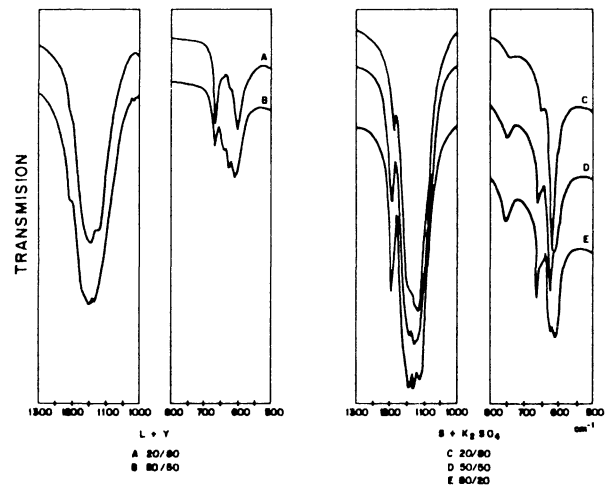


Fig. 5

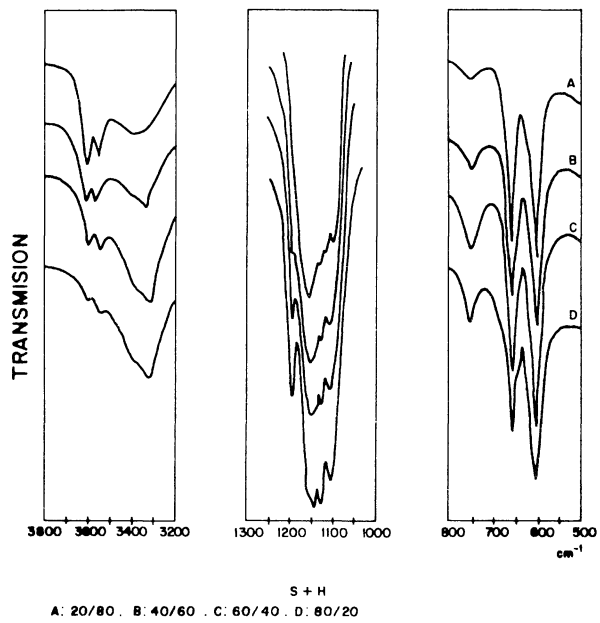


Fig. 6

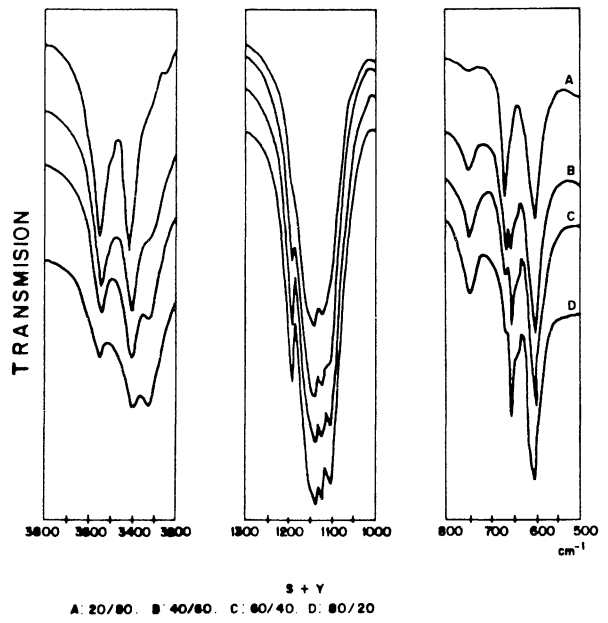


Fig. 7

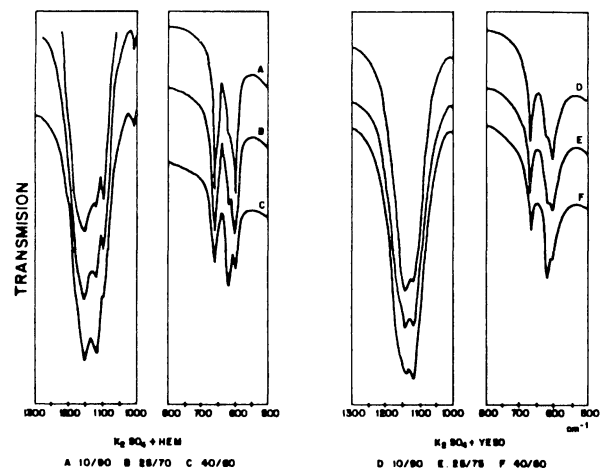


Fig. 8

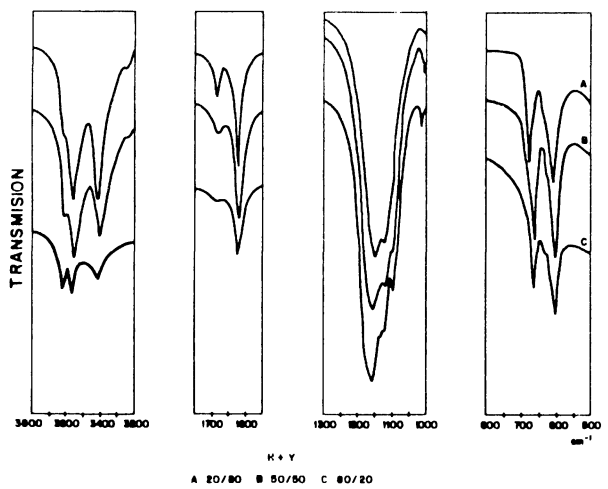


Fig. 9

(características de yeso) disminuye en su intensidad.

En la región correspondiente a vibraciones de deformación H-O-H ($1.600-1.700\text{ cm}^{-1}$) la relación de intensidades de las bandas en 1.680 y 1.620 cm^{-1} —de yeso— que es aproximadamente $1 : 3$ varía por la influencia de la banda característica de hemihidrato, en 1.620 cm^{-1} .

La zona de $\nu_3\text{-SO}_4$ se altera a medida que aumenta la proporción de hemihidrato en la mezcla, en el sentido del desplazamiento gradual de la banda en 1.144 cm^{-1} (de yeso) hacia mayores frecuencias.

El "hombro" en 1.094 cm^{-1} (de hemihidrato) se define como banda aislada en la mezcla 80/20.

La de $\nu_4\text{-SO}_4$ es poco significativa en el caso estudiado.

2.4.2. Mezclas ternarias

En las figs. 10-16 se dan los espectros IR de las mezclas ternarias estudiadas. Al igual que en las binarias, la espectroscopia IR da una indicación rápida de la naturaleza de los sulfatos que integran la muestra estudiada.

La evolución de las bandas IR es semejante a la que se observa en las mezclas binarias. Por ello, en este trabajo se limita a exponer los espectros correspondientes. En el punto 2.5. se dará algún ejemplo de estudios cuantitativos.

In the region corresponding to vibrations of H-O-H deformation ($1.600 - 1.700\text{ cm}^{-1}$), the relation of the intensity of the bands at 1.680 and 1.620 cm^{-1} —of gypsum— which is approximately $1 : 3$, varies because of the influence of the band characteristic of hemihydrate at 1.620 cm^{-1} .

The $\nu_3\text{-SO}_4$ zone is altered as the proportion of hemihydrate in the mixture increases, in the sense of gradual displacement of the band at 1.144 cm^{-1} (of gypsum) towards higher frequencies.

The "shoulder" at 1.094 cm^{-1} (of hemihydrate) is defined as an isolated band in the mixture 80/20.

That of $\nu_4\text{-SO}_4$ is rather irrelevant in this case.

2.4.2. Ternary mixtures

In Figures 10-16 the IR spectra of the studied ternary mixtures are given. Just like in the binary ones, the IR spectroscopy gives a rapid indication of the nature of the sulphates which form the studied sample.

The evolution of the IR bands is similar to that observed in the binary mixtures. So, in this work, we have limited ourselves to expose the corresponding spectra. Some examples of quantitative studies will be given in section 2.5.3.

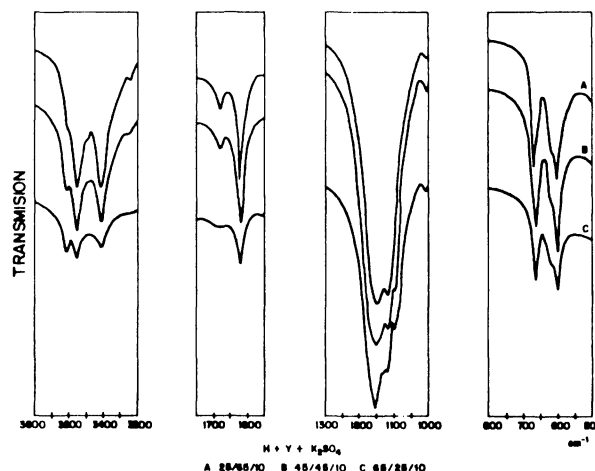
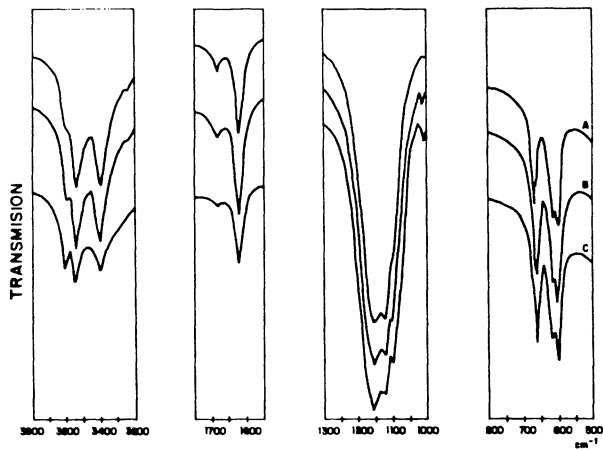
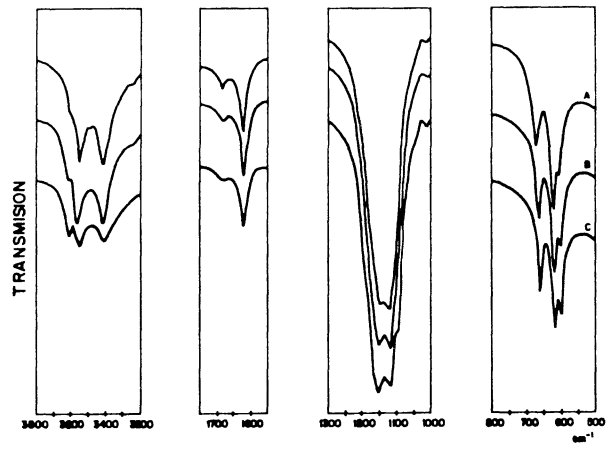


Fig. 10



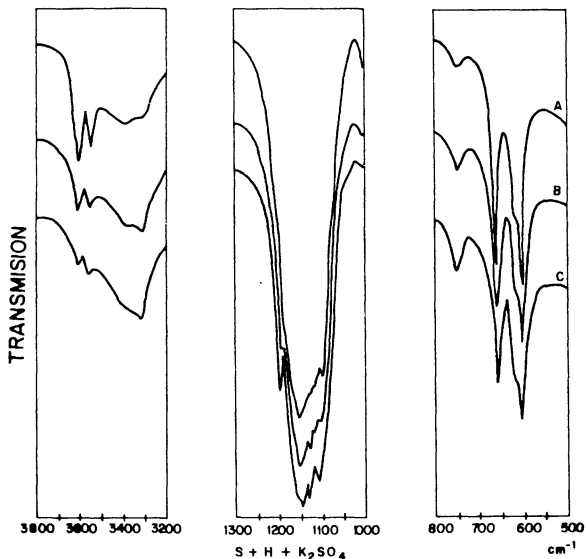
H+Y+K₂SO₄
 A: 20/56/25
 B: 37/37/25
 C: 56/20/25

Fig. 11



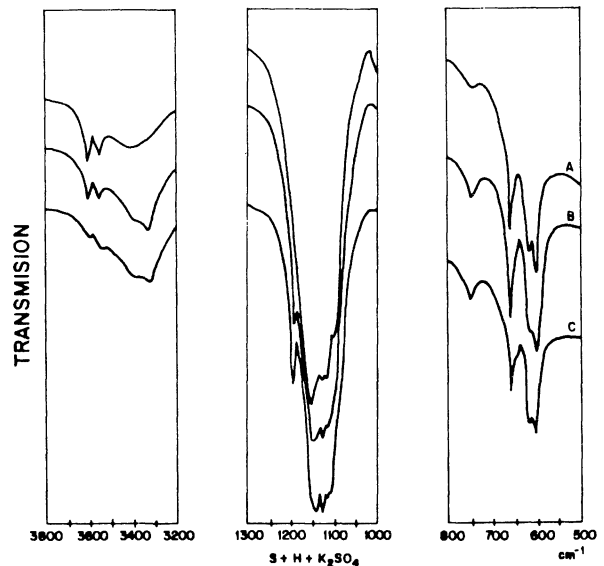
H+Y+K₂SO₄
 A: 16/48/40. B: 30/30/40. C: 46/16/40

Fig. 12



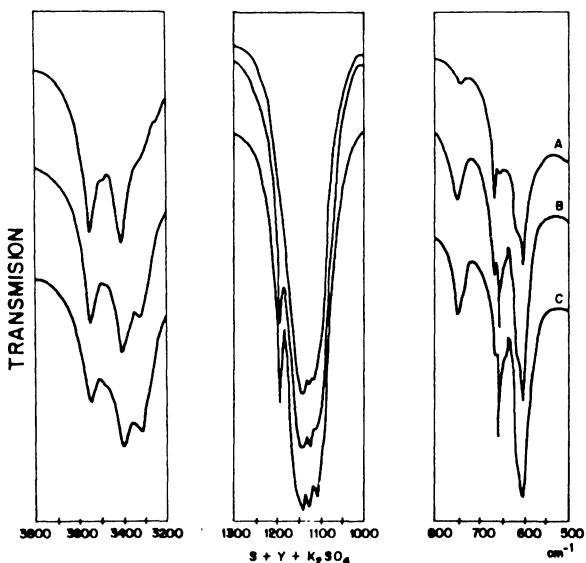
S+H+K₂SO₄
 A: 25/65/10. B: 45/45/10. C: 65/25/10

Fig. 13



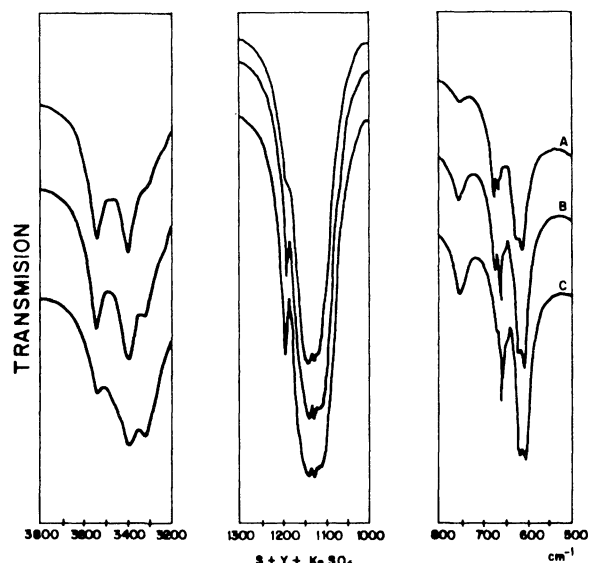
S+H+K₂SO₄
 A: 20/56/25. B: 37/37/25. C: 56/20/25

Fig. 14



S+Y+K₂SO₄
 A: 25/65/10. B: 45/45/10. C: 65/25/10

Fig. 15



S+Y+K₂SO₄
 A: 20/56/25. B: 37/37/25. C: 56/20/25

Fig. 16

2.5. Determinaciones cuantitativas

2.5.1. Disoluciones sólidas $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ (fase *aphthitalita*)

En este caso se estudia la variación de la relación de absorbancias en 1.185 cm^{-1} y en la banda que aparece alrededor de 1.110 cm^{-1} (que se desplaza hacia frecuencias más bajas a medida que aumenta la proporción de K_2SO_4 en la fase *aphthitalita*), frente a la proporción de Na_2SO_4 para las disoluciones sólidas comprendidas entre el K_2SO_4 y el $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. En la tabla 2 se dan estos valores y en la fig. 17 la representación mencionada.

2.5. Quantitative determinations of the mixtures

2.5.1. $\text{Na-K}_2\text{SO}_4$ solid solutions (*aphthitalite* phase)

*In this case, we have studied the variation of the relation of the absorbances at 1.185 cm^{-1} and at the band which appear at about 1.110 cm^{-1} (which often shift towards lower frequencies as the proportion of K_2SO_4 in the *aphthitalite* phase increases) against the proportion of Na_2SO_4 for the solid solutions comprised between K_2SO_4 and $3 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. These values are shown in Table 2 and the mentioned representation in Fig. 17.*

TABLA 2

% Na_2SO_4	Abs. (1.185 cm^{-1})/Abs. (máximo)
0,0	0,040
5,0	0,140
10,0	0,229
15,0	0,332
21,37	0,506

2.5.2. Mezclas binarias (con K_2SO_4)

Para la determinación cuantitativa de mezclas de K_2SO_4 con hemihidrato, yeso, singenita y langbeinita, se toman las absorbancias de las bandas específicas, respectivamente en las frecuencias de $1.153 - 1.144 - 1.191$ y 1.204 cm^{-1} . Las curvas de calibrado se obtienen representando la absorbancia de cada una de esas bandas ("banda X") frente a la de 1.115 cm^{-1} del K_2SO_4 . Los resultados obtenidos se dan en la tabla 3. Los gráficos en las figs. 18 y 19.

2.5.2. Binary mixtures (with K_2SO_4)

For the quantitative determination of mixtures of K_2SO_4 with hemihydrate, gypsum, syngenite and langbeinite, the absorbances of the specific bands at frequencies $1.153 - 1.144 - 1.191$ and 1.204 cm^{-1} respectively will be used.

The calibrated curves are obtained representing the absorbance of each of those bands ("X band") against that of K_2SO_4 at 1.115 cm^{-1} . The results obtained are given in Table 3; the graphics in Fig. 18 and 19.

2.5.3. Mezclas de hemihidrato más yeso

En este caso se utilizan las bandas clave en 1.153 y 1.125 cm^{-1} correspondientes a hemihidrato y yeso, respectivamente. Los valores obtenidos se dan en la tabla 4 y la representación gráfica en la fig. 20.

2.5.3. Mixtures of hemihydrate plus gypsum

In this case, the key bands at 1.153 and 1.125 cm^{-1} , corresponding to hemihydrate and gypsum respectively, are used. The obtained values are given in Table 4, and the graphic representation in Fig. 20.

2.5.4. Mezclas ternarias (Hemihidrato, singenita y K_2SO_4)

Se utilizan las bandas en 1.153 , 1.125 y 1.115 cm^{-1} del hemihidrato, singenita y K_2SO_4 , respectivamente.

2.5.4. Ternary mixtures (Hemihydrate, syngenite and K_2SO_4)

Bands at 1.153 , 1.125 and 1.113 cm^{-1} of hemihydrate, syngenite and K_2SO_4 respectively are used.

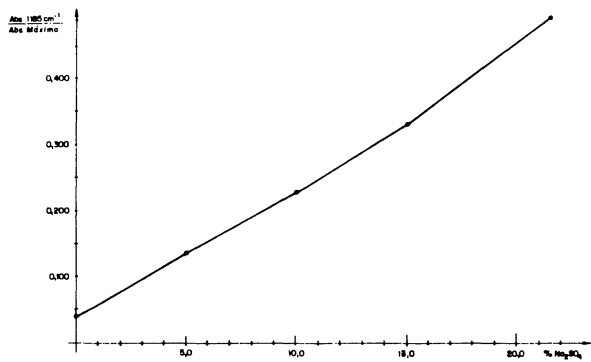


Fig. 17

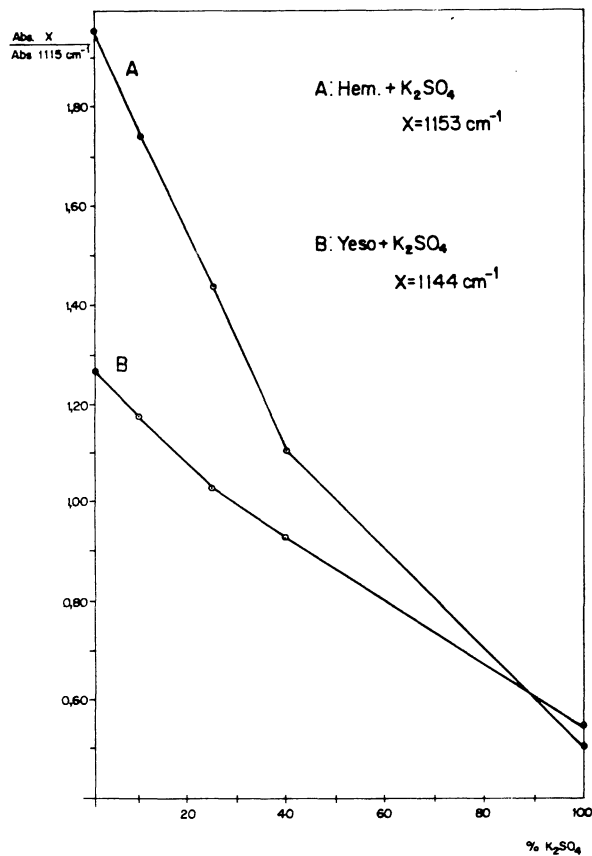


Fig. 18

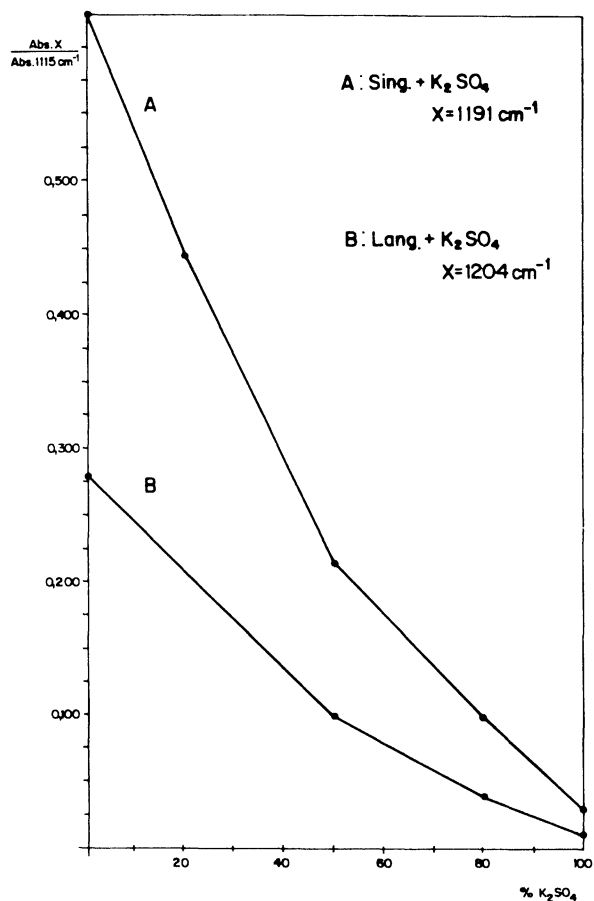


Fig. 19

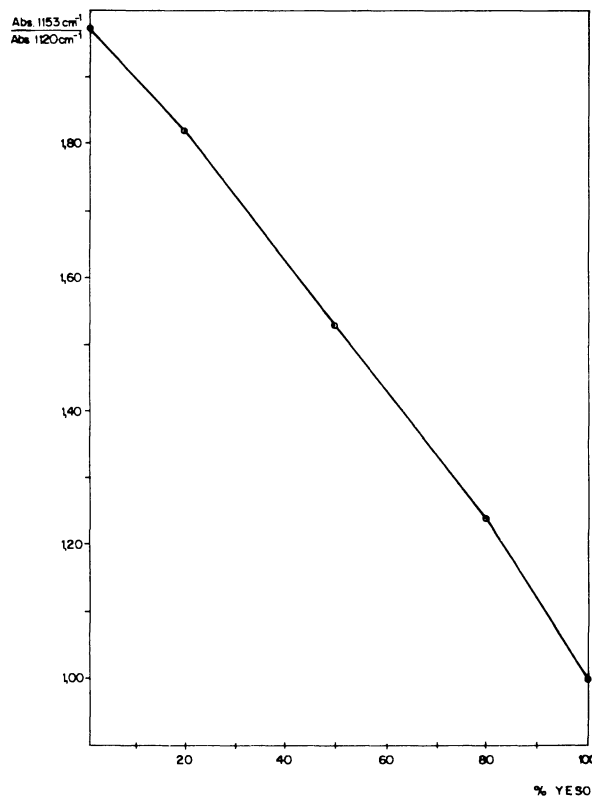


Fig. 20

TABLA 3

% K ₂ SO ₄	Hem. A(1153)	Yeso A(1144)	Sing. A(1191)	Lang. A(1204)
	A(1115)	A(1115)	A(1115)	A(1115)
0	1,97	1,27	0,625	0,278
10	1,75	1,18	—	—
20	—	—	0,445	—
25	1,43	1,03	—	—
40	1,12	0,94	—	—
50	—	—	0,215	0,100
80	—	—	0,100	0,040
100	0,51	0,55	0,030	0,011

Se hacen dos representaciones gráficas: una de ellas la correspondiente a la relación de absorbancias en 1.153 y 1.115 cm⁻¹ y la otra de las absorbancias en 1.125 y 1.115 cm⁻¹. Ambas relaciones de absorbancias se representan frente al % de singenita en las mezclas. Los valores obtenidos se dan en el tabla 5 y las curvas en las figuras 21 y 22.

Para determinar la proporción en la cual están dichos sulfatos en una mezcla, se miden las relaciones correspondientes a las absorbancias citadas (Abs. 1.153/Abs. 1.115 y Abs. 1.125/Abs. 1.115) en el espectro IR. En las figs. 21-22 se traza una línea paralela al eje de abscisas a partir del valor Abs. 1.153/Abs. 1.115 calculado. Se hace de forma similar con el valor Abs. 1.125/Abs. 1.115. El porcentaje de hemihidrato, singenita y yeso en la mezcla problema será el dado por los valores coincidentes en ambas gráficas.

2.6. Sulfatos en clinker y cementos

2.6.1. Clinkeres

Se trabaja con 4 clinker industriales españoles, los cuales se analizan químicamente y por medio de espectroscopía IR con objeto de definir el tipo y la proporción en la que se hallan presentes los sulfatos.

2.6.1.1. Análisis químicos

Los resultados de los análisis químicos (en %) se dan en la tabla 6.

2.6.1.2. Determinaciones potenciales

A partir de los análisis químicos se calculan las composiciones potenciales de los clinker utilizando para ello las ecuaciones

TABLA 4

% Yeso	Abs. (1152)/Abs. (1120)
0	1,97
20	1,82
50	1,53
80	1,24
100	1,00

Two graphic representations have been made: one of them corresponding to the relation of the absorbances at 1.153 and 1.115 cm⁻¹, and the other one corresponding to the absorbances at 1.125 and 1.115 cm⁻¹. Both relations of absorbances are represented against the % of syngenite in the mixtures. The obtained values are given in Table 5 and the curves in Figures 21 and 22.

To determine the proportion at which such sulphates are found in a mixture, the relations corresponding to the absorbances mentioned in the IR spectrum (Abs 1.153/Abs 1.115 and Abs. 1.125/Abs 1.115) are measured. In Fig. 21-22 a line parallel to the axis from the Abs. 1.153/Abs. 1.115 calculated value is drawn. The same is made with the Abs. 1.125/Abs. 1.115 value. The percentage of hemihydrate, syngenite and gypsum in the mixture problem will be that given by the coincidental values in both graphics.

2.6. Sulphates in clinkers and cements

2.6.1. Clinkers

We have been working with 4 industrial Spanish clinkers analyzed chemically and by means of IR spectroscopy with the purpose of defining the kind and proportion in which the sulphates are found.

2.6.1.1. Chemical analysis

The results of the chemical analysis are given in Table 6.

2.6.1.2. Potential determinations

The potential compositions of the clinkers are calculated from the chemical analysis, and for that purpose, Bogue (6) and Newkirk (7)

TABLA 5

% K ₂ SO ₄	% Hem.	% Sing.	A(1153) A(1115)	A(1125) A(1115)
0	0	100	1,13	1,50
	20	80	1,32	1,43
	40	60	1,50	1,36
	60	40	1,66	1,27
	80	20	1,81	1,02
	100	0	1,97	0,97
10	0	90	1,07	1,36
	25	65	1,28	1,30
	45	45	1,45	1,20
	65	25	1,58	1,07
	90	0	1,75	0,96
25	0	75	0,85	1,17
	20	55	1,05	1,14
	37	37	1,21	1,08
	55	20	1,32	1,02
	75	0	1,43	0,95

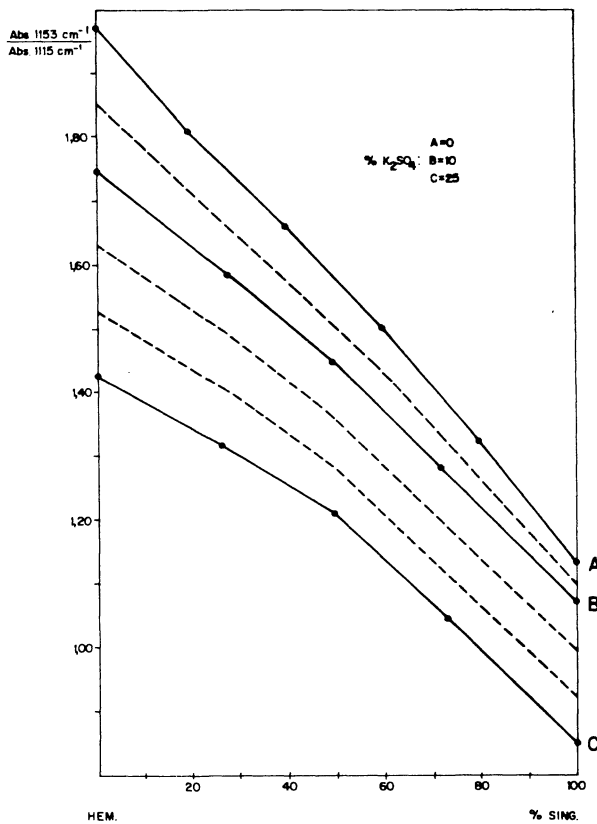


Fig. 21

de Bogue (6) y de Newkirk (7). En el primer caso se admite que las especies químicas que existen en el clinker son: C₃S, C₂S, C₄AF y C₃A; se supone que el SO₃ está combinado en forma de CaSO₄.

TABLA 6

	1	2	3	4
Pérdida al fuego	0,4	0,2	0,54	0,70
Residuo insoluble	0,1	0,1	0,31	0,75
SiO ₂	20,0	21,8	21,97	19,77
Al ₂ O ₃	7,0	4,6	5,16	5,72
Fe ₂ O 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 ₂ O	0,4	0,6	0,34	0,32
K ₂ O	0,9	0,3	0,96	1,16
CaO libre	1,0	0,9	2,44	2,57

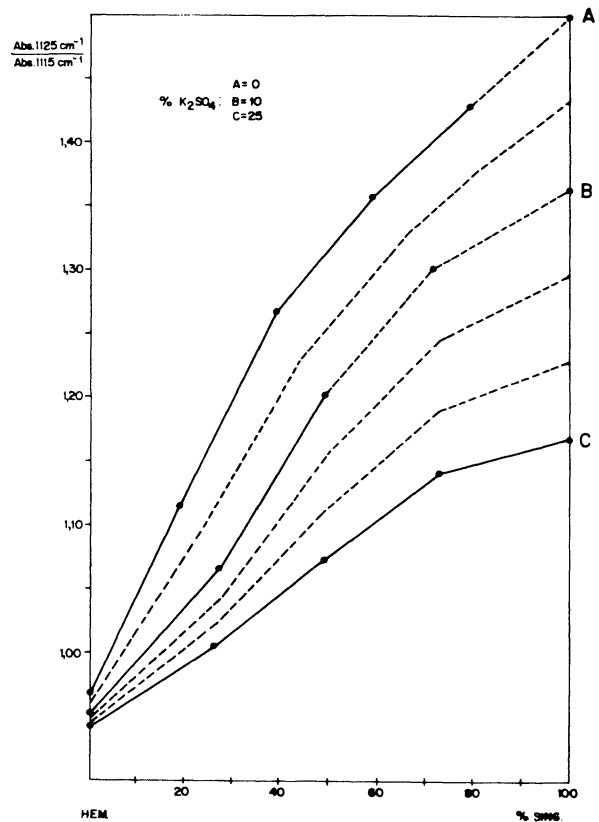


Fig. 22

equations are used. In the first case, that the chemical species which appear in the clinker are: C₃S, C₂S, C₄AF and C₃A is admitted; it is supposed that SO₃ appears combined in the form of CaSO₄.

El segundo caso es una modificación del anterior; tiene en cuenta la influencia de los álcalis y supone que estos se combinan con el SO_3 formando preferentemente $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. En el caso de que el SO_3 estuviere en defecto con relación a los álcalis, se formaría NC_8A_3 y $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ variado entonces las proporciones de C_3S , C_2S y C_3A . Si la relación es inversa (álcalis en defecto) se formaría CaSO_4 .

Los resultados de los cálculos potenciales citados se dan en los cuadros 7 y 8. Se observa la notable diferencia que hay en la composición calculada por uno y otro método, principalmente en lo referente a los sulfatos.

2.6.1.3. Espectroscopia IR

Con objeto de comprobar la validez de las hipótesis mencionadas, en cuanto a la formación de sulfatos en los clínkeres, se realizó el estudio espectroscópico de las muestras analizadas (*). Los espectros correspondientes se dan en las figuras 23 y 24.

Se observa la similitud de las bandas características de los componentes mayoritarios (1) en los espectros de los 4 clínkeres. No ocurre así con las debidas a los sulfatos ($\nu_3\text{-SO}_4 = 1.000 - 1.200 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_4\text{-SO}_4 = 600 - 700 \text{ cm}^{-1}$); tampoco con las debidas a carbonatos (principalmente $\nu_3\text{-CO}_3 = 1.400 - 1.500 \text{ cm}^{-1}$).

En ninguno de los casos aparecen bandas debidas a anhidrita (CaSO_4); se observan, sin embargo, en todos los espectros una banda intensa hacia 1.115 cm^{-1} y un "hombro", más o menos definido, hacia $1.185 - 1.200 \text{ cm}^{-1}$, lo que indica la presencia de K_2SO_4 en todas las

(*) Para este estudio se desecha en clínker n.º 2, por su baja proporción en SO_3 .

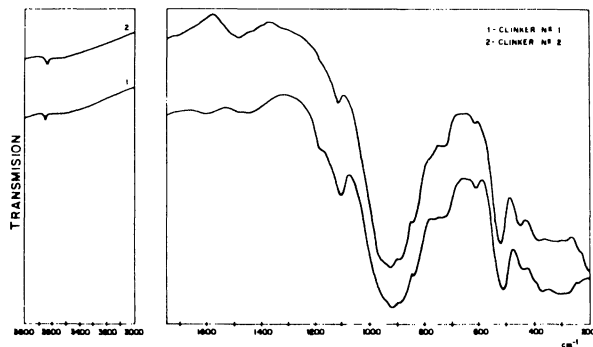


Fig. 23

The second case is a modification of the previous one; it takes into account the influence of the alkalis, what means that these combine with SO_3 , forming $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ preferably. In case SO_4 were defective in relation to the alkalis, NC_8A_3 and $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ would be formed, varying then the proportions of C_3S , C_2S and C_3A . If the relation were inverse (scarcity of alkalis), CaSO_4 would be formed.

The results of those mentioned potential calculus are given in Tables 7 and 8.

A great difference in the composition is appreciated when calculated by one method of the other, specially with regard to the sulphates.

2.6.1.3. IR Spectroscopy

The spectroscopy study of the analyzed samples was carried out with the purpose of verifying the authenticity of the mentioned hypothesis with regard to the formation of sulphates in the clinkers. In this study, clinker number 2 was discarded because of its low proportion in SO_3 . The corresponding spectra are given in Figs. 23 and 24.

The similarity between the bands characteristic of the majority components (1) of the 4 clinkers in the spectra is observed; however, this does not occur with those due to sulphates ($\nu_3\text{-SO}_4 = 1.000 - 12.000 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_4\text{-SO}_4 = 600 - 700 \text{ cm}^{-1}$), nor with those due to carbonates ($\nu_3\text{-CO}_3 = 1.400 - 1.500 \text{ cm}^{-1}$ mainly).

Bands due to anhydrite (CaSO) do not appear in any of the cases; however, an intensive band is observed at about 1.115 cm^{-1} in all the spectra, as well as a "shoulder" more or less defined at about $1.185 - 1.200 \text{ cm}^{-1}$, what implied the presence of K_2SO in all the

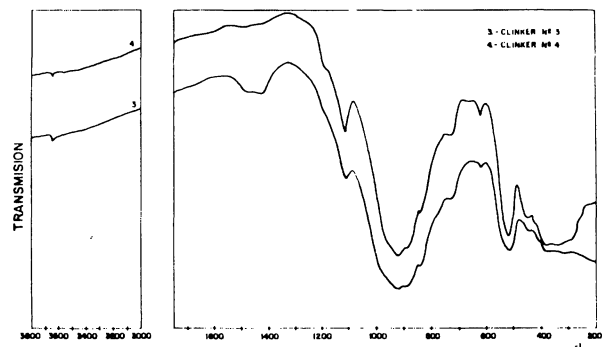
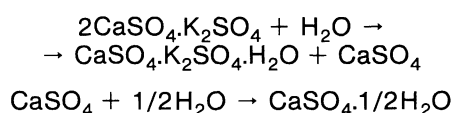


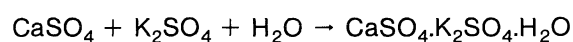
Fig. 24

muestras y que puede estar combinado con Na_2SO_4 (en disolución sólida) o bien con CaSO_4 en forma de $2\text{CaSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$, o bien en ambas formas. Todo ello se opone a la hipótesis de Bogue, según la cual el SO_3 en el clínker está formando CaSO_4 .

Para definir la forma en la cual los sulfatos están en los clínkeres estudiados, se les somete a meteorización en cámara húmeda (h.r. 99-100 %) con lo cual en el caso de que existiese langbeinita en la muestra, se transformaría en syngenita, según las reacciones siguientes:



o en caso de coexistir K_2SO_4 :



Como se ve en la fig. 25 el espectro IR del clínker que varía con la meteorización es el n.º 1, (bandas de SO_4), ya que da bandas características de syngenita. Ello demuestra la presencia de langbeinita en dicho clínker ($2\text{CaSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$); la relación de intensidades de las bandas así como la posición de la que está hacia 1.110 cm^{-1} indica la presencia de una disolución sólida entre Na_2SO_4 y K_2SO_4 .

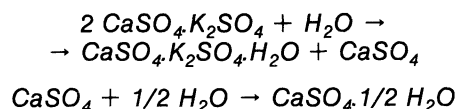
Los espectros de los clínkeres 3 y 4 demuestran la existencia de disoluciones sólidas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$. De la medida de la relación de las absorbancias entre las bandas en 1.185 y hacia 1.110 cm^{-1} , y de acuerdo con lo estudiado en 2.5.1. y representado en la fig. 17, se deduce que los porcentajes en Na_2SO_4 dentro de la disolución sólida de aphtitalita, son respectivamente de 8,3 y 14,1 para esos clínkeres n.ºs 3 y 4. Es decir, no hay langbeinita y la disolución sólida $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ no corresponde a la relación molar 3 : 1, en la que el Na_2SO_4 estaría en proporción de 21,36 %. En conclusión, se demuestra que en rigor la hipótesis de Newkirk no se cumple.

Por lo tanto, a través de la espectroscopia IR y de los análisis químicos de los clínkeres, se propone, como hipótesis de trabajo el siguiente esquema 1, que modifica la hipótesis de Newkirk.

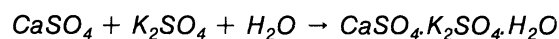
Es decir, se considera que el SO_3 presente en la atmósfera del horno durante el proceso de clinkerización, se combina inicial y preferentemente con el K_2O , para formar K_2SO_4 ; posteriormente lo hace con el Na_2O

samples and the it can be combined with Na_2SO_4 (in solid solution), with CaSO_4 in the form of $2\text{CaSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$, or in both forms. All this is against Bogue's hypothesis, according to which SO_3 forms CaSO_4 the clinker.

To define the form in which the sulphates are found in the studied clinkers, they are subjected to a meteorization in a humid chamber (r.h. 99-100 %), so, in case there is langbeinite in the sample, it will transform into syngenite, according to the following reactions:



or in the case of coexisting K_2SO_4 :



As it can be seen in Fig. 25, the IR spectrum of the clinkers which varies with the meteorization is number 1 (in SO_4 bands, as it produces bands typical of syngenite. That shows the presence of langbeinite in that clinker ($2\text{CaSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$); the relation of the intensity of the bands and the position it has at 1.110 cm^{-1} indicates the presence of a solid solution between Na_2SO_4 and K_2SO_4 . From the measurement of the relation of the absorbances among the bands at 1.185 and 1.110 cm^{-1} , and according to what has been studied in 2.5.1. and represented in Fig. 17, it is deduced that the percentages of Na_2SO_4 inside the aphtitalite solid solution are near of 8.3 and 14.1 respectively for clinkers number 3 and 4. Namely, there is no langbeinite, and the $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ solid solution does not correspond to the molar relation 3 : 1, in which Na_2SO_4 would be in the proportion 21.36 %. In conclusion, it is shown that Newkirk's hypothesis does not come strictly true.

Thus, by means of IR spectroscopy and the chemical analysis of the clinkers, the following scheme, which modifies Newkirk's hypothesis, is proposed as the hypothesis of this work.

That is, it is considered that the SO_3 present in the furnace atmosphere during the clinkerization process combines, originally and preferably, with K_2O to form K_2SO_4 ; then, it does it with Na_2O to form Na_2SO_4 , which immediately combines with the already existing K_2SO_4 to produce the aphtitalite phase. The relation in which these sulphates are found depend on the proportion that K_2O and Na_2O are in the furnace. It has been assumed that whenever there is Na, there is K.

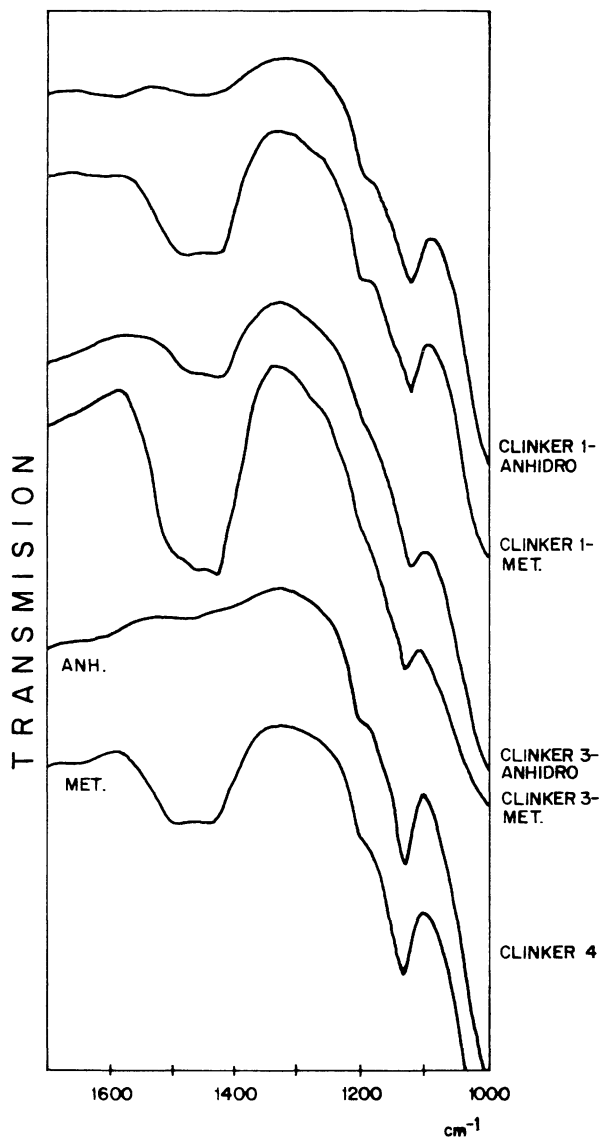


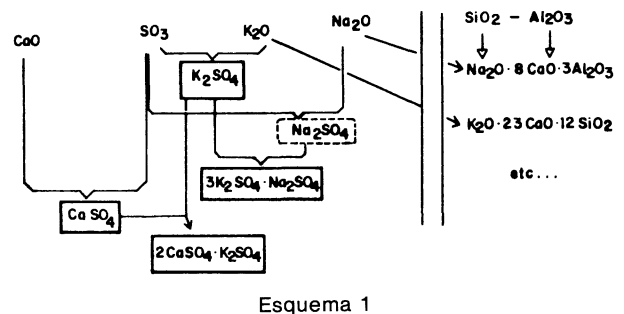
Fig. 25

para formar Na_2SO_4 , que inmediatamente se combina con el K_2SO_4 preexistente para dar la fase aphtitalita. La relación en la que están uno u otro sulfato depende de la proporción en la que los óxidos de K y de Na se encuentran en el horno (*).

Si aún hay exceso de SO_3 respecto a los álcalis, se combina con CaO para formar CaSO_4 que a su vez se combina con el K_2SO_4 preexistente para dar langbeinita. Si aún existe exceso de SO_3 puede aparecer en el clínker CaSO_4 .

En el caso de que los álcalis estén en exceso respecto al SO_3 , se combinarían con otras fases del clínker, dando, por ejemplo, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 23 \text{CaO} \cdot 12 \text{SiO}_2$, etc.

(*) Se ha supuesto que la presencia de K se da siempre que exista Na.



Esquema 1

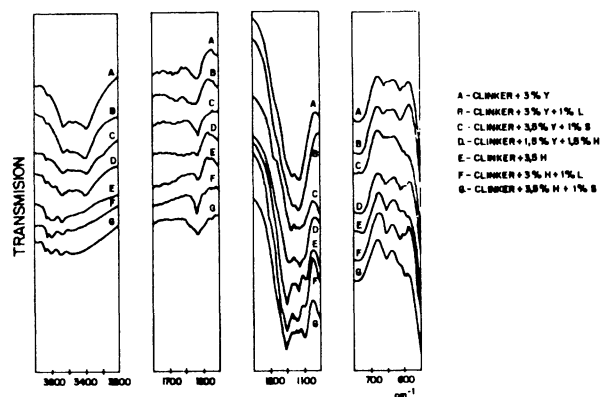


Fig. 26

- A - CLINKER + 3% Y
- B - CLINKER + 3% Y + 1% L
- C - CLINKER + 3,8% Y + 1% B
- D - CLINKER + 1,8% Y + 1,8% H
- E - CLINKER + 3,8% H
- F - CLINKER + 3% H + 1% L
- G - CLINKER + 3,8% H + 1% B

If there is still an excess of SO_3 with regard to alkalis, it is combined with CaO to form CaSO_4 , which, in its turn, combines with the pre-existent K_2SO_4 to give langbeinita. If there is still an excess of SO_3 , CaSO_4 can appear in the clinker.

In case the alkalis were in excess with respect to SO_3 , they would combine with other phases of the clinker, giving for example, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} \cdot 23 \text{CaO} \cdot 12 \text{SiO}_2$, etc.

Starting from this hypothesis, the 4 studied clinkers would contain the following percentage of sulphates:

	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	—	—	—

Partiendo de esta hipótesis, para los 4 clínkeres estudiados, resultaría contener el siguiente porcentaje de resultados:

	1	2	3	4
K ₂ SO ₄	1,66	0,56	1,78	2,15
Na ₂ SO ₄	0,92	0,61	0,09	0,46
CaSO ₄	0,54	—	—	—

La forma en la que estarían combinados sería:

	1	2	3	4
2CaSO ₄ ·K ₂ SO ₄	0,89	—	—	—
Na ₂ SO ₄ ·K ₂ SO ₄	2,23	1,17	1,87	2,61
(% Na ₂ SO ₄)	(4,13)	(52,1)	(4,8)	(17,6)

Para los clínkeres n.ºs 3 y 4 el % de Na₂SO₄ hallado por IR es de 8,3 y 14, respectivamente. Estos valores son más acordes a los calculados, que mediante el cálculo potencial de Newkirk.

2.6.2. Cementos

2.6.2.1. Espectroscopía IR:

Para comprobar la posibilidad de la determinación cualitativa de los sulfatos presentes en el cemento, se hicieron diversas mezclas de clínker con: yeso; hemihidrato; langbeinita y singenita, en diversas proporciones. Los espectros correspondientes se dan en la figura 26. Se comprueba la similitud de estos espectros con los dados ya en el estudio de mezclas de sulfatos solos (sin clínker).

3. CONCLUSIONES

Se comprueba que la espectroscopía IR es una técnica adecuada para el estudio de sulfatos presentes en clínkeres y cementos portland. El análisis de los espectros de dichos sulfatos aislados y las variaciones de la forma, intensidad y posición de las bandas en los espectros de diferentes mezclas hace posible una rápida determinación cualitativa y semicuantitativa en numerosos casos, de las referidas mezclas de sulfatos en clínkeres y cementos portland.

La forma en la que se encuentran combinados los sulfatos en clínkeres industriales indica que el SO₃ se combina con el K₂O preferentemente como K₂SO₄. El exceso de

The way they were combined would be:

2 CaSO ₄ ·K ₂ SO ₄	0,89	—	—	—
Na ₂ SO ₄ ·K ₂ SO ₄	2,23	1,17	1,87	2,61
(% Na ₂ SO ₄)	(41,3)	(52,1)	(4,8)	(17,6)

For clinkers number 3 and 4, the % of Na₂SO₄ found through IR is 8.3 and 14 respectively. These values are more in agreement with those calculated than with those obtained by Newkirk's potential calculus.

2.6.2. Cements

2.6.2.1. IR Spectroscopy

To check the feasibility of determining quantitatively the sulphates present in the cement, several mixtures of clinker with: gypsum; hemihydrate; langbeinite and syngenite in different proportions were made. The corresponding spectra are given in Figure 26. The similarity of these spectra with those already given in the study of the mixture of sulphates (without clinker) is checked.

3. CONCLUSIONS

It has been verified that IR spectroscopy is a technic appropriate for the study of sulphates present in clinkers and portland cements. The spectrum analysis of such isolated sulphates and the variations in shape, intensity and position of the bands in spectra of different mixtures facilitates a rapid qualitative and semiquantitative determination, in many cases, of the referred mixtures of sulphates in clinkers and portland cements.

The way in which sulphates are combined in industrial clinkers indicates that SO₃ combines with K₂O as K₂SO₄ mainly. The excess of SO₃ as regards K₂O reacts with Na₂O to give Na₂SO₄, which immediately combines with the

SO₃ respecto al K₂O reacciona con el Na₂O para dar el Na₂SO₄, que inmediatamente se combina con el K₂SO₄ preexistente para dar lugar a disoluciones sólidas K₂SO₄-Na₂SO₄ (fase aphtitalita). Si hay exceso de SO₃ con respecto a ambos álcalis, se combina con CaO; el correspondiente CaSO₄ se combina con el K₂SO₄ existente para formar 2CaSO₄.K₂SO₄. Se considera necesario profundizar más en el estudio del comportamiento de los álcalis durante el proceso de clinkerización.

En los clínkeres estudiados se demuestra la presencia de disoluciones sólidas Na₂SO₄-K₂SO₄ (fase aphtitalita) de diferentes relaciones Na/K que pueden calcularse por espectroscopía IR.

pre-existent K₂SO₄ to give place to the solid solutions K₂SO₄-Na₂SO₄ (aphtitalite phase). If there is excess of SO₃ with regard to both alkalis, it combines with the existent K₂SO₄ to form 2 CaSO₄.K₂SO₄. It is considered necessary to study in depth the behaviour of the alkalis during the clinkerization process.

In the studied clinkers, the presence of Na₂SO₄-K₂SO₄ solid solutions (aphtitalite phase) of different relations Na/K which can be calculated by IR spectroscopy is shown.

BIBLIOGRAFIA

- (1) DE LA CRUZ, I.; VAZQUEZ, T. y FERNANDEZ-PEÑA, O.: Materiales de Construcción n.º 192, pág. 43 (1983).
- (2) NIEL, E.: Tesis Doctoral, Aachen (1962).
- (3) BACHIORRINI, A.: Il Cemento, n.º 1, pág. 23 (1977).
- (4) BENSTED, J.: Il Cemento, n.º 3, pág. 139 (1975).
- (5) HAMAD, S. D.: Trans. J. Br. Cer. Soc., 80, 56 (1981).
- (6) BOGUE, R. H.: La Química del Cemento Portland. Ed. Dossat, (Madrid) (1952).
- (7) NEWKIRK, T. F.: 3.º Simposio Internacional de la Química del Cemento. Londres. pág. 51 (1952).

* * *

publicación del i.e.t.c.c.



Manuel Fernández Cánovas Dr. Ingeniero de Construcción

Este libro, el primero en lengua castellana sobre **resinas epoxi** aplicadas a la construcción, está dirigido a arquitectos, ingenieros, constructores y aplicadores. En él, sobre una reducida base teórica imprescindible, se asienta toda una extensa gama de aplicaciones de gran interés.

El autor trabaja desde hace muchos años en el campo de la investigación, especialmente en el estudio de refuerzos y reparaciones estructurales realizados con **resinas epoxi**.

Con un lenguaje sencillo se tocan todos los problemas que pueden presentarse en la construcción y en los que la solución puede radicar en el correcto empleo de las **resinas epoxi**.

Se estudian los componentes de las formulaciones **epoxi**, sus propiedades físicas y químicas, y aplicaciones, deteniéndose, detalladamente, en las siguientes:

Unión de hormigón fresco a hormigón endurecido. — Unión de hormigones entre sí. — Inyecciones de fisuras y grietas. — Unión de acero a hormigón. — Barnices y pinturas. — Las combinaciones brea-epoxi. — Revestimientos de depósitos alimenticios. — Sellado de superficies cerámicas. — Protección de tubos. — Los suelos epoxi en sus diferentes variantes. — Terrazo epoxi. — Reparación de baches. — Reparación de desperfectos en estructuras. — Reparación de carreteras de hormigón. — Juntas elásticas. — Guardacantos de tableros de puentes. — Refuerzos de pilares, vigas, forjados y zapatas, etc. — Consolidación de suelos. — Anclajes. — Protección de aceros en pretensado.

Se termina con unos capítulos dedicados a la limpieza y preparación de las superficies según los materiales a unir; al control del estado superficial de éstos; a las condiciones de temperatura de aplicación; limpieza de los útiles de trabajo; precauciones en el manejo de los sistemas; almacenaje, mezcla y manejo de las formulaciones epoxi y métodos de ensayo de sistemas y aplicaciones epoxidicas.

Un volumen encuadernado en cartóné plastificado con lomo de tela, de 17 × 24 cm, compuesto de 334 páginas y 158 figuras y fotografías.

Madrid, 1981.

Precios: España, 1.700 ptas.; extranjero, \$ USA 34,00.