

Influencia del CO₂ sobre un cemento portland anhidro

DEMETRIO GASPAR-TEBAR, CESAR DEL OLMO RODRIGUEZ y TOMAS VAZQUEZ MORENO

IETcc

1. INTRODUCCION

En el IETcc se han desarrollado diversos trabajos para determinar la influencia que el aire húmedo ejerce sobre las propiedades de distintos conglomerantes hidráulicos industriales con el fin de fijar un límite al tiempo durante el cual un conglomerante puede conservarse sin que pierda su valor hidráulico; estos trabajos han dedicado la mayor atención a la evolución de las resistencias mecánicas, así como a la finura, trabajos que se completaron, posteriormente, con la aplicación de la espectrometría IR (1), (2).

La acción del dióxido de carbono sobre los conglomerantes hidráulicos hidratados conduce a una serie de fenómenos muy importantes que provocan la modificación lenta de la estructura de la pasta de cemento alterando las propiedades de los hormigones, estudios que han sido realizados por numerosos investigadores (3) a (19).

Gaspar, Vázquez y Muñoz (20) han probado la influencia que ejerce el CO₂ sobre un cemento portland (P-450) anhidro conservado durante 7 y 28 días en un recipiente con una humedad relativa del 50 %, a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, habiéndose producido un incremento de la pérdida al fuego de 0,7 y 1,8 %, respectivamente, incrementos que se corresponden con los experimentados por el CO₂; por espectrometría IR se ha detectado la presencia de carbonato cálcico en forma de aragonito mal cristalizado, de ettringita, en pequeñas cantidades, así como de carbosilicatos y carboaluminatos, habiéndose atenuado la banda de singenita presente en el espectro del cemento inicial.

En el presente trabajo se estudia la acción del CO₂ puro, a la temperatura ambiente y dos humedades relativas, 30/40 % y 60/70 %, sobre un cemento portland, habiendo determinado las características químicas y fisicomecánicas y estudiado por espectrometría IR las modificaciones de las fases anhidras del cemento.

2. CEMENTO PORTLAND UTILIZADO

Se ha utilizado un cemento portland (M-1) que responde a las características químicas y fisicomecánicas que se incluyen en las tablas n.º 1 y n.º 2. Su espectro IR se representa en la figura n.º 3.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Técnica operatoria

El cemento portland (≈ 7 kg) se extendió en una bandeja de 40×50 cm formando una capa de 2,5 a 3 cm de espesor con objeto de que estuviera la mayor superficie posible del cemento en contacto con el CO_2 en un ambiente con una humedad relativa baja, la del laboratorio (30/40 %), en un caso y del 60 al 70 % en otro caso, obtenido con ayuda de un humidificador automático.

La bandeja con el cemento se colocó en el interior de una caja de guantes provista de dos orificios, uno situado en la parte inferior que se utilizó para introducir el CO_2 y otro, en la parte superior, para expulsar el aire desplazado por el CO_2 .

Con objeto de mantener la atmósfera de CO_2 en el recinto de la caja de guantes se inyectó diariamente, durante dos horas, una corriente de dicho gas procedente de una botella de gas carbónico; esta operación se repitió durante 30 días consecutivos.

TABLE 1
Análisis químico (*)

DETERMINACIONES	% en peso		
	M-1	M-2	M-3
Pérdida al fuego	0,6	2,2	5,4
Residuo insoluble	0,5	0,4	0,3
Dióxido de silicio, SiO_2	19,6	19,3	18,5
Oxido de aluminio, Al_2O_3	6,1	6,0	6,0
Oxido férrico, Fe_2O_3	4,1	4,0	3,9
Oxido cálcico, CaO	64,2	63,4	61,5
Oxido magnésico, MgO	1,1	1,1	1,1
Trióxido de azufre, SO_3	2,8	2,8	2,8
Oxido sódico, Na_2O	0,1		
Oxido potásico, K_2O	0,6		
CaO libre	0,33	0,30	0,13

Composición potencial calculada (BOGUE) del cemento M-1	
Silicato tricálcico, C_3S	56,3
Silicato bicálcico, C_2S	13,8
Aluminato tricálcico, C_3A	9,2
Ferritoaluminato tetracálcico, C_4AF	12,5
Sulfato cálcico, CaSO_4	4,8

(*) Los valores experimentales correspondientes a los tres cementos, referidos al producto calcinado, son del mismo orden

TABLA 2
Características físicas y fisicomecánicas

DETERMINACIONES	M-1	M-2	M-3
Superficie específica (Blaine), cm ² /g	3.284	3.256	2.971
Densidad real, g/cm ³	3,15	3,12	2,99
Agua de consistencia normal, (500 g cemento), ml	112	124	130
Agua/cemento %	22	25	26
Estabilidad de volumen:			
Expansión autoclave, %	0,06	0,02	0,04
Tiempo de fraguado:			
Principio	2 h 10 min	3 h 45 min	3 h 00 min
Final	3 h 05 min	5 h 00 min	8 h 45 min
Resistencias mecánicas (kp/cm ²):			
A flexotracción:			
3 días	65	55	16
7 días	75	69	44
28 días	86	86	82
A compresión:			
3 días	350	260	73
7 días	434	379	196
28 días	548	464	396

El cemento se removió, cada 5 días, evitando durante esta operación el contacto con la atmósfera del laboratorio (distinta de la experimental).

A continuación se determinaron las características químicas y fisicomecánicas de los cementos carbonatados, realizando además el estudio de dichos cementos por espectrometría IR.

3.2. Resultados obtenidos y discusión

En la tabla 1 se incluye la composición química de los cementos carbonatados en ambiente seco (30/40 % de h.r.), M-2, y del cemento carbonatado en un ambiente con una h.r. del 60/70 %, cemento M-3.

En la tabla 2 se incluyen las características físicas y fisicomecánicas de ambos cementos; las resistencias mecánicas a flexotracción y a compresión se han representado en las figuras 1 y 2. Los espectros IR obtenidos se han representado en la figura 3.

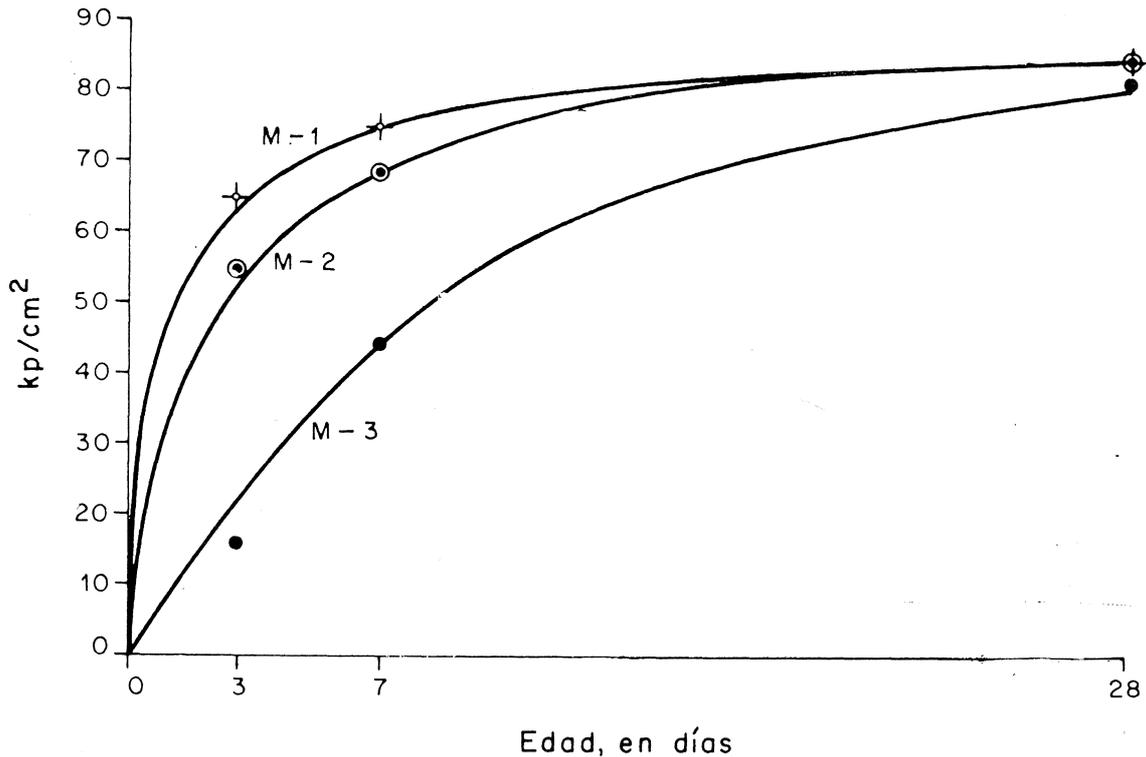


Fig. 1.—Resistencias mecánicas, a flexotracción, del mortero normalizado.

Los cementos carbonatados M-2 y M-3 han experimentado un incremento en la pérdida al fuego de 1,6 % y 4,8 %, respectivamente. El contenido de CaO libre del cemento M-2 es del mismo orden que el del cemento sin carbonatar M-1, habiendo disminuido en el cemento M-3.

Los valores de la superficie específica y del peso específico de los cementos M-1 y M-2 son del mismo orden; habiendo disminuido ambos valores en el cemento M-3, que pasan de 3.284 cm²/g a 2.971 cm²/g y de 3,15 g/cm³ a 2,99 g/cm³, respectivamente.

La cantidad de agua necesaria para obtener la pasta de consistencia normal se ha incrementado, pasando de 112 ml en el cemento M-1 a 124 ml en el M-2 y a 130 ml en el M-3.

Los tiempos de fraguado, tanto el principio como el final, se han incrementado en los cementos M-2 y M-3; el incremento mayor ha sido para el final del fraguado del cemento M-3.

Las resistencias mecánicas (cementos M-2 y M-3) han experimentado una disminución en todas las edades, disminución más acusada a las primeras edades, afectando más a los valores de las resistencias a compresión, de un modo especial en el cemento carbonatado en un ambiente con 60/70 % de h.r.

En la tabla 3 puede apreciarse que la relación de las resistencias a compresión, para un mismo cemento, R_3 días/ R_7 días y R_3 días/ R_{28} días son menores tanto para el cemento M-2 como para el M-3, acusándose una disminución considerable en el cemento M-3.

TABLA 3

Relación de las resistencias a compresión, a 3 y 7 días

Relación resistencias	M-1	M-2	M-3
R_3 días/ R_7 días	0,64	0,56	0,18
R_3 días/ R_{28} días	0,81	0,69	0,37

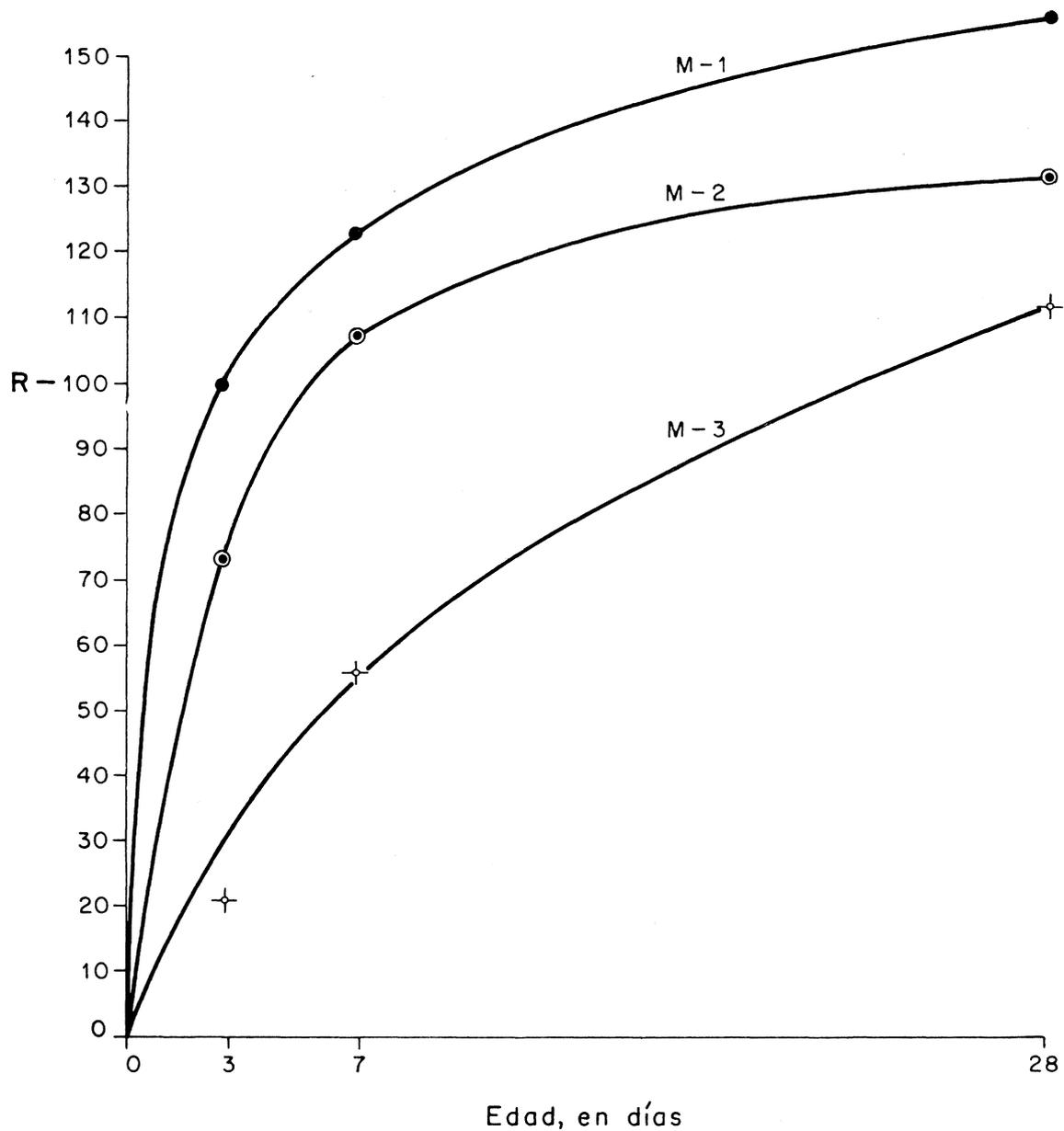


Fig. 2.—Resistencias mecánicas, a compresión; $R - 100 =$ Índice 100, resistencias a compresión, a 3 días, del mortero normalizado del cemento M-1 (350 kp/cm^2).

Si se expresan las resistencias mecánicas a compresión por medio de índices, tomando como base de estos índices las resistencias mecánicas del cemento M-1 a la edad de 3 días, resistencias a las que se asigna el valor 100 ($R = 100$), se obtienen los índices que figuran en la tabla 4 y que se han representado en la figura 2, en donde puede observarse que las resistencias del cemento M-1 han experimentado un incremento del 24 % y 56 % para las edades de 7 y 28 días, respectivamente; que el cemento M-2 experimenta una disminución del 25 % a los 3 días, siendo del mismo orden el valor de sus resistencias para la edad de 7 días y un 32 % superior para la edad de 28 días. Por último, en el cemento M-3 las resistencias son menores a 3 y 7 días, en una proporción del 80 % y del 45 %, respectivamente; mientras que a la edad de 28 días son un 13 % mayores.

TABLA 4

Resistencias relativas, a compresión. Resistencias a 3 días del cemento
M-1 = 100 kp/cm²

Edad días	M-1	M-2	M-3
3	100,0	74,3	20,9
7	124,0	108,3	56,0
28	156,6	132,6	113,1

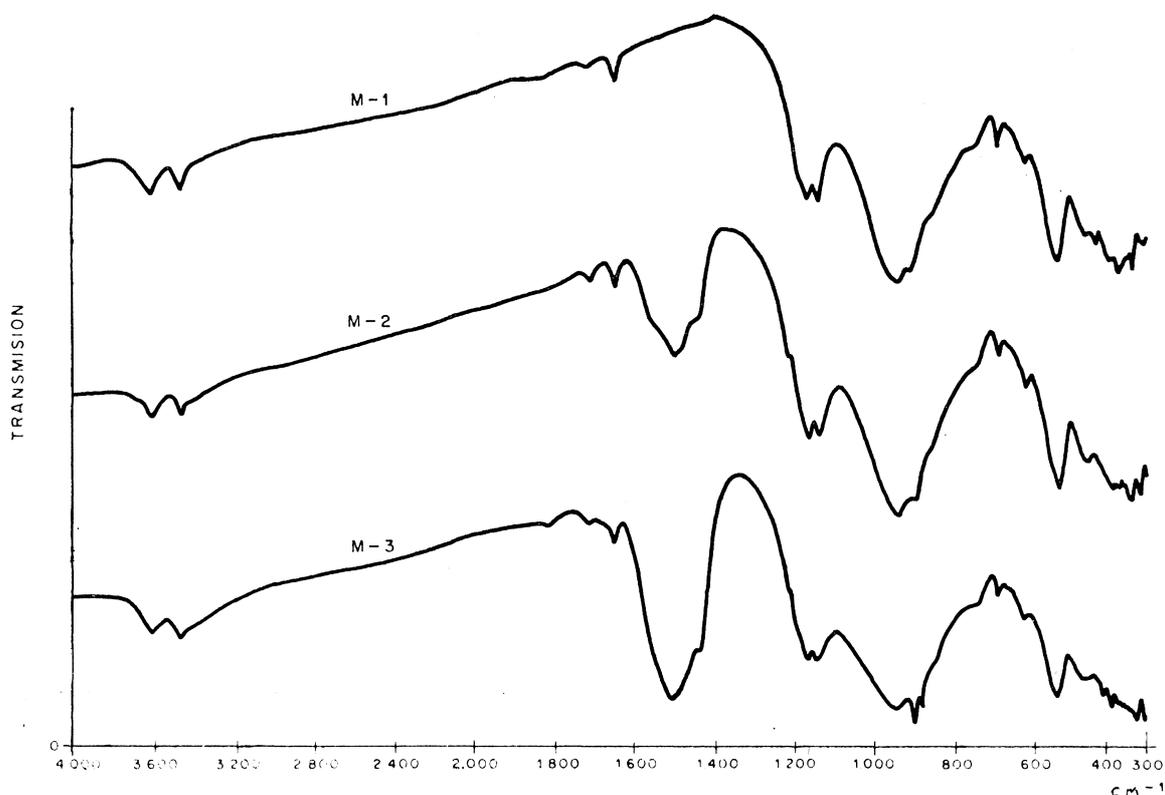


Fig. 3.—Espectros IR del cemento anhidro (M-1) y de los cementos carbonatados en un ambiente con h.r. = 30/40 % (M-2) y con h.r. = 60/70 % (M-3).

En el espectro de la muestra de cemento M-1 aparecen:

- bandas características de yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a 602, 667, 1.120, 1.145, 1.623, 1.688, 3.410, 3.500 y 3.555 cm^{-1} ;
- una banda intensa hacia 922 cm^{-1} del modo ν_3 del tetraedro de sílice que corresponde al C_3S . La banda más característica del $\beta\text{-C}_2\text{S}$ está en 992 cm^{-1} pero, debido a la intensidad fuerte de la absorción en 922 cm^{-1} , no se observa en el espectro estudiado ;
- entre 700 y 900 cm^{-1} existen bandas difusas de FeO_4 y AlO_4 de la fase ferrítica, del C_3A y del tetraedro de sílice ;
- entre 600 y 700 cm^{-1} aparecen bandas débiles de FeO_4 y de yeso ;
- en 522 cm^{-1} existe una banda fuerte que corresponde, principalmente, a la vibración de deformación ν_4 del tetraedro de sílice ;
- la zona correspondiente al intervalo de 300 a 500 cm^{-1} es de octaedros de Fe y de Al, así como de $\nu_2 \text{ SiO}_4$; zona de difícil estudio debido al enmascaramiento de bandas y a la fuerte absorción de vapor de agua.

El espectro de la muestra de cemento M-2, respecto a la M-1 presenta las siguientes diferencias:

- aparecen absorciones del modo de vibración $\nu_3 \text{ CO}_3$, debidas a CaCO_3 amorfo, vaterita, aragonito mal cristalizado y posiblemente carboaluminato.
Se aprecian hombros hacia 876 y 712 cm^{-1} de carbonatos ;
- las bandas debidas a sulfato cálcico dihidrato aparecen menos netas ;
hay absorciones entre 1.100 y 1.200 cm^{-1} que indican la presencia de singenita $[\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$;
- los aluminatos (bandas de absorción entre 700 y 800 cm^{-1}) están ligeramente alterados ;
- la absorción a 922 cm^{-1} (C_3S) es menor. La forma ancha de la banda nos induce a pensar que ha tenido lugar una acción del CO_2 sobre la alita.

En el espectro de la muestra de cemento M-3, respecto al de la muestra M-2, se observan las siguientes diferencias:

- aumento de las absorciones de vaterita y aragonito, apareciendo bandas débiles de calcita ;
- prosigue la alteración de las bandas de yeso. En la zona de vibración de deformación y valencia del agua ($3.200\text{-}3.600$ y $1.600\text{-}1.700$, respectivamente) hay una absorción difusa, que solapa algo las características del agua de cristalización del yeso ;
- disminuye la absorción más característica de la singenita (hacia 1.190 cm^{-1}) ;
- la zona de aluminatos se presenta más alterada ;
- la banda de absorción del C_3S es menor, y además presenta una anchura anormal que puede ser debida al efecto del CO_2 sobre el C_3S .

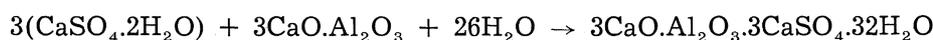
4. INTERPRETACION DE RESULTADOS

En los trabajos realizados se ha confirmado que el cemento portland anhidro experimenta a la temperatura ambiente la carbonatación, fenómeno que depende del grado de humedad relativa del ambiente y que va acompañado de un incremento de la pérdida al fuego.

La acción del CO₂ sobre el cemento portland, en los dos ambientes estudiados (30/40 % de h.r. y 60/70 % de h.r.), produce un incremento de la pérdida al fuego, una modificación de la composición química y una variación de las propiedades físicas y fisicomecánicas de dichos cementos, hechos puestos de manifiesto en los dos casos estudiados.

4.1. Acción del CO₂ sobre el cemento portland, a la temperatura ambiente, en un recinto con una humedad relativa del 30 al 40 % (cemento M-2)

El CO₂ ha producido una alteración de los sulfatos, aluminatos y silicatos, especialmente del C₃S, presentes en el cemento; se forma ettringita por reacción entre el yeso y los aluminatos según



compuesto que aparece en pequeña cantidad a causa, probablemente, de la presencia de carboaluminatos, como puede ser 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·12H₂O, formados por la reacción entre C₃A, CO₂ y parte del Ca(OH)₂ generado, en pequeña proporción, en la ligera reacción de hidratación del C₃S que ha tenido lugar, como se deduce en el espectro IR por la alteración suave de la banda característica del C₃S.

El resto del Ca(OH)₂ se combina con el CO₂ formando CaCO₃ amorfo, vaterita y aragonito mal cristalizado, compuestos que se observan por sus bandas características en el espectro IR.

La formación de ettringita, así como la de la pequeña cantidad de singenita, influyen en el tiempo de fraguado del cemento; la alteración del C₃S, fundamentalmente, y de los aluminatos en el descenso de las resistencias mecánicas a compresión.

4.2. Acción del CO₂ sobre el cemento portland, a la temperatura ambiente, en un recinto con una humedad relativa del 60 al 70 % (cemento M-3)

El aumento de la humedad relativa ha favorecido las reacciones de carbonatación, dando lugar a la formación de CaCO₃ en mayor cantidad y más evolucionado, apareciendo calcita, junto a vaterita y aragonito.

El C₃S se encuentra más alterado que en el cemento M-2, como se deduce por la mayor modificación de la pendiente y por el incremento de la amplitud de la banda del espectro IR, lo que hace que la disminución de las resistencias mecánicas a compresión, sobre todo a las primeras edades, sean mayores, llegando a ser del orden del 75 % con relación a las del cemento portland sin carbonatar.

Por otra parte, es posible que los carboaluminatos recién formados se destruyan en parte por la propia acción del CO₂ según:



acción que beneficia la formación de ettringita, compuesto que además se puede formar, en parte, por reacción de la singenita con el yeso; en el espectro IR se deduce que la ettringita se presenta en mayor cantidad y la singenita en menor cantidad que en el espectro correspondiente al cemento carbonatado en una atmósfera con 30/40 % de h.r. Fenómenos que influyen en el mayor retraso que presenta el tiempo de fraguado y en la disminución de la superficie específica y de la densidad real.

5. CONCLUSIONES

- 1.^a El cemento portland anhidro experimenta la reacción de carbonatación cuando se expone, a temperatura ambiente, a la acción de una atmósfera de CO_2 , con una humedad relativa del 30/40 % y del 60/70 %. Esta reacción de carbonatación, que afecta principalmente a los silicatos y aluminatos, depende, como se ha confirmado, del grado de humedad relativa y va acompañada por un aumento de la pérdida al fuego del cemento.
- 2.^a El CO_2 no ha reaccionado con el CaO libre en un ambiente con el 30/40 % de h.r. Sin embargo esta reacción ha tenido lugar, aunque parcialmente, cuando se eleva la humedad relativa al 60/70 %; en estas condiciones una pequeña cantidad de agua actúa como catalizador, dando lugar la acción conjunta de ambos factores, a la formación de CaCO_3 cristalizados y/o amorfos, de ettringita, de singenita y a la alteración de los aluminatos y del C_3S .
- 3.^a En el cemento carbonatado en un ambiente con 30/40 % de h.r. se han formado CaCO_3 amorfo, vaterita en pequeña cantidad y aragonito mal cristalizado; carboaluminatos y silicocarbonatos, por una parte, y ettringita, en pequeña cantidad, y singenita, por otra.

Sin embargo, en el cemento carbonatado en un ambiente con 60/70 % de h.r. se ha detectado vaterita, aragonito y calcita; el C_3S y los aluminatos se encuentran más alterados.

En los cementos carbonatados y sin carbonatar no se ha observado $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

- 4.^a Los productos de las reacciones de carbonatación producen una variación de las propiedades físicas y fisicomecánicas del cemento anhidro, habiendo alterado fundamentalmente la superficie específica, la consistencia, los tiempos de fraguado y las resistencias mecánicas a compresión.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GARCIA DE PAREDES, P.: Cuadernos de Investigación del IETcc, núms. 14, 16, 17, 18 y 19, Madrid, (1968 y 1969).
- (2) GARCIA DE PAREDES, P.; CALLEJA, J., VAZQUEZ, T y CEBRIAN, J.: Cuadernos de Investigación del IETcc, núm. 24, Madrid, (1969).
- (3) ANONYME: Bibliografía sobre la carbonatación (grupo de Carbonatación de la RILEM) CERILH, París (1974).
- (4) VENUAT, M. et ALEXANDRE, J.: Rev. des Mat. de Const. 638, 421-427, (1968).
- (5) VENUAT, M. et ALEXANDRE, J.: Rev. des Mat. de Const. 639, 469-481, (1968).
- (6) VENUAT, M. et ALEXANDRE, J.: Rev. des Mat. de Const. 640, 5-15, (1969).
- (7) MEYER, A.: Proc. of the Fifth Int. Symp. of the Chem. of Cement, Tokyo (1968).
- (8) MEYERS, S.L.: Rock Prod. 1, 96-98, (1949).
- (9) HUNT, Ch. M.; DANTZLER, V.; TOMES, L. A. and BLAINE, R. L.: J. Res. Nat. Bur. Stand. 5, 441-446, (1958).
- (10) SAUMAN, Z.: Cement and Conc. Res., Vol. 1, 645-662, (1971).
- (11) LACH, V.: Comunicación al grupo de Carbonatación RILEM, París, (1971).
- (12) LACH, V.: Comunicación al Grupo de Carbonatación RILEM, París, (1972).
- (13) SAUMAN, Z.: Cement and Con. Res. Vol. 2, 541-549, (1972).
- (14) SMOLCZYK, H. G.: The V Int. Symp. on the Chem. of Cement (Tokyo, 1968).
- (15) FERNANDEZ-PEÑA, O.: Comunicación al Grupo de Carbonatación RILEM, París, (1972).
- (16) FERNANDEZ, J. M.: Monografía núm. 310, IETcc, Madrid, (1973).
- (17) VAZQUEZ, T. y FERNANDEZ-PEÑA, O.: Cuadernos de Investigación núm. 27, IETcc, Madrid, (1973).
- (18) ALEXANDRE, J.: Rev. des Mat. 684, 22-30 (1973).
- (19) MAYCOK, J. - J. and SKAINI, J.: Cement and Conc. Res., Vol. 4, 69-76, (1974).
- (20) GASPARETEBAR, D.; VAZQUEZ-MORENO, T. y MUÑOZ-PLAZA, M.: Pendiente de publicación; recogida en la tesina del último.