Contribución al estudio de la mecánica de formación de la ettringita durante el período plástico de la pasta de cemento

J. M. FERNANDEZ PARIS
Ingeniero Técnico Químico

INTRODUCCION

El presente trabajo trata de explicar, a la luz de los conocimientos actuales, y desde el punto de vista físico-químico, la formación del sulfoaluminato trisulfato (sal de Candlot o ettringita) durante el período plástico de la pasta de cemento.

La etapa plástica de la pasta de cemento comprende el tiempo transcurrido desde el amasado del cemento hasta que la estructura física de la pasta adquiere la rigidez suficiente para reaccionar mecánicamente a estímulos deformables. Este período tiene una duración aproximada de 24 horas y se caracteriza por la formación de hidróxido cálcico (portlandita), trisulfoaluminato cálcico (ettringita) y silicatos cálcicos hidratados de fibra larga (1).

Es obvio esclarecer que la formación de ettringita va acompañada de un considerable aumento de volumen y, por consiguiente, que todo el trisulfato que se forme deberá hacerlo durante el período plástico, puesto que la formación posterior origina expansiones y cambios estructurales en las pastas endurecidas.

Algunos investigadores, como BUDNIKOW y GRATSCHEWA (2), han relacionado la cantidad de ettringita formada en el citado período con el óptimo de yeso, que debe añadirse a un clínker determinado para regular su fraguado; e incluso, el científico SCHESTOPEROW ha establecido un índice de sulfatorresistencia, análogo al de MOS-KWINSCHER, para los cementos en función del contenido de ettringita formada durante las primeras 24 horas.

Puesto que la única ettringita que forma distorsiones estructurales es la originada después del período plástico, por homología de lenguaje con otros componentes mineralógicos del cemento, el autor propugna denominar "primaria" a la formada durante el período plástico y "secundaria" a la posterior a dicha etapa.

Las razones expuestas son suficientes para justificar el interés que encierra, tanto para el estudio de los conglomerantes, como para la tecnología del cemento, conocer lo más posible el mecanismo de formación de la ettringita "primaria".

CARACTERISTICAS FUNDAMENTALES

El compuesto $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hidróxido cálcico, denominado mineralógicamente portlandita, es, desde el punto de vista cinético, el primer componente de las pastas hidratadas y endurecidas de cemento portland y procede, en su mayoría, del compuesto silicato tricálcico, denominado alita (3). En este sentido el autor ha trabajado sobre la solubilidad de las pastas de cemento portland (4), y ha comprobado que desde el momento en que el cemento portland entraba en contacto con el agua de amasado se detectaba la presencia de Ca^{++} en disolución.

Es evidente, que una fracción de estos iones Ca^{++} proceden de la disolución del yeso, $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, añadido al clinker como regulador de fraguado; mientras que los iones Ca^{++} restantes provienen de la hidratación de los silicatos cálcicos.

Es muy importante destacar que los iones Ca^{++} que provienen del yeso no comunican a la disolución características básicas, puesto que se encuentran neutralizadas por los iones $\text{SO}_4^{=}$ procedentes también de la disolución del yeso. Son, por consiguiente, los iones Ca^{++} , correspondientes a la hidratación de los silicatos cálcicos, los promotores de la basicidad o pH de la disolución. En el trabajo citado del autor, se puede comprobar que desde los primeros momentos se observa la presencia de iones Ca^{++} básicos y que su concentración va en aumento hasta un máximo alrededor de las 24 horas.

SCHWIETE e IWAI (5) han estudiado las reacciones de los aluminatos cálcicos en disoluciones de hidróxido cálcico, mediante la técnica de difracción de rayos X, y han establecido que, a la temperatura normal de amasado y curado del hormigón, el aluminato tricálcico da lugar a un aluminato cálcico hidratado, que corresponde a la fórmula AC_4H_{13} . Han podido comprobar los investigadores citados que, dicho compuesto, tiene una capacidad de reacción muy grande para originar sulfoaluminatos de calcio.

ESTUDIO FISICO-QUIMICO DE LA REACCION

Por tanto, sentando como premisas

- 1.º la presencia de iones Ca^{++} de carácter básico, desde el comienzo del amasado,
- 2.º la formación de C_4AH_{13} en las condiciones normales de amasado y curado, y
- 3.º la elevada reaccionabilidad del AC_4H_{13} con los sulfatos para originar sulfoaluminatos de calcio,

puede interpretarse, de acuerdo con el mecanismo descrito por los científicos STRELKOV (6) y GLASSON (7), que una partícula de AC_3 adsorbe agua y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ procedente de la hidratación de los silicatos cálcicos y forman una capa de reacción sobre su superficie, integrada por C_4AH_{13} , de acuerdo con la ecuación:

Fases:	sólido	disolución	sólido
Vol. Mol.	88,8	216	269,2

En esta reacción se aprecian tres hechos significativos:

- 1.º la reacción corresponde al tipo “sólido-líquido” o topoquímica, puesto que el AC_3 no se disuelve (fase sólida), y reacciona con una fase líquida [$Ca(OH)_2 + 12H$], para originar una fase sólida “in situ”;
- 2.º la fase sólida inicial experimenta un aumento de volumen aproximadamente del triple ($3,03 \times$), y
- 3.º el volumen final (269,2) es menor que la suma de los volúmenes reaccionantes ($88,8 + 216$).

Debido a la contracción de volumen se producirá un vacío que atraerá hacia el poro fase líquida de las zonas adyacentes.

Por otra parte, como la fase sólida aumenta al triple su volumen inicial, se producirán tensiones que obligarán a que el compuesto C_4AH_{13} se desprenda de la superficie reaccionante en forma de cristalitos, rodeados de una disolución saturada de yeso y $Ca(OH)_2$.

Debido a la elevada capacidad de reacción entre el aluminato de cal hidratado y los iones sulfato para formar sulfoaluminato:

Fases:	sólido	líquido	sólido
Vol. Mol.	269,2	360	725,1

La fase líquida después de esta reacción no estará saturada respecto al yeso y, por consiguiente, se disolverá de nuevo $SO_4Ca \cdot 2H_2O$ hasta alcanzar la saturación. De este modo el proceso continúa hasta que todo el yeso se haya disuelto o todo el C_4AH_{13} haya reaccionado.

Desde el punto de vista físico, en la ecuación [2] se observa:

- 1.º la reacción es de tipo “sólido-líquido” o topoquímica, puesto que el C_4AH_{13} no se disuelve (fase sólida) y reacciona con una fase líquida ($3SO_4^{=} + 2Ca \cdot \cdot + 20H_2O$), para originar una fase sólida “in situ”;
- 2.º la fase sólida inicial experimenta un aumento de volumen del $2,69 \times$, y
- 3.º el volumen final (725,1) es mayor que la suma de los volúmenes reaccionantes ($88,8 + 576$).

Debido a la rapidez de reacción de los aluminatos de calcio, es de suponer que las reacciones [1] y [2] se efectúen simultáneamente:

Esta reacción, que desde el punto de vista químico es correcta debe analizarse más detenidamente desde su aspecto físico-químico:

Los tres iones Ca^{++} de la reacción no pueden proceder en su totalidad de la disociación iónica del $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, puesto que si se considera al C_4AH_{13} como un compuesto de transición, que evidentemente se ha formado a partir del AC_3 , este aluminato tricálcico anhidro ha incorporado, para pasar a hidratado una molécula de CaO y no un ion Ca^{++} , además de las trece moléculas de H_2O .

El razonamiento anterior pone de manifiesto que uno de los iones Ca^{++} necesariamente proviene de la hidrólisis del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y, por consiguiente, su carácter ha de ser básico.

Por otra parte, el razonamiento anterior no hace más que corroborar el hecho, bien conocido, de que la ettringita se origina en un medio básico en cal, y que en un ambiente neutro o ácido el citado compuesto carece de estabilidad. Desde el punto de vista tecnológico de la durabilidad de morteros y hormigones, también es de sobra conocido que la resistencia de los mismos a la agresión es mayor si el cemento, utilizado en su confección, lleva adiciones que reducen la basicidad en cal de la pasta hidratada y endurecida (efecto puzolánico).

MECANISMO DE FORMACION DE LA ETTRINGITA "PRIMARIA"

Tan pronto como se amasa el cemento con agua se origina alrededor de las partículas de AC_3 , es decir en su superficie, una película de geles cristalinos de C_4AH_{13} ; en realidad no se tratará de verdaderos cristales, puesto que si su formación es inmediata serán auténticas "cristalitas" o cristales en formación, es decir, gérmenes cristalinos de tamaño submicroscópico o coloidal.

De este modo alrededor de un núcleo anhidro de AC_3 se origina una película coloidal de microcristales de C_4AH_{13} , que, a modo de harina, le recubren.

Es evidente que esta "harina" estará embebida en la fase líquida del amasado, o sea, una disolución acuosa que contiene iones Ca^{++} y $\text{SO}_4^{=}$.

Dada la capacidad de reacción de los microcristales de C_4AH_{13} con los iones que porta la disolución, sobre aquéllos se originan los macrocristales de ettringita, extendiéndose en forma de agujas.

En realidad los microcristales de C_4AH_{13} no actúan más que como núcleos de cristalización de la ettringita que se forma. Es un compuesto intermedio o soporte de la ettringita "primaria".

El sulfoaluminato que se va formando va recubriendo, como si se tratase de un fieltro, las partículas anhidras de AC_3 , proceso que retarda la posterior hidratación del cemento, puesto que la fase líquida actúa a través de los cristales de sulfoaluminato cálcico mediante un fenómeno de difusión. La ley que rija la profundidad de la hidratación es de esperar que tenga mucha analogía con las de difusión del calor, o, la difusión de las líneas de fuerza de un campo magnético en un sistema magnetohidrodinámico, es decir, por las expresiones de Furier.

Los aluminatos cálcicos hidratados que se forman durante el fenómeno de difusión son los que dan lugar a la formación de ettringita "secundaria" o expansiva.

Como base fundamental de todo lo expuesto figura la formación intermedia del compuesto hidratado C_4AH_{13} , para dar lugar al trisulfoaluminato cálcico.

DERIVACIONES TECNOLOGICAS

Con la teoría expuesta es fácil interpretar:

- 1.º que cuando el contenido de yeso es inferior al óptimo se observa la existencia AC_4H_{13} en los difractogramas de rayos X de las pastas hidratadas, debido a que el contenido de $SO_4^{=}$ es inferior al necesario para formar ettringita;
- 2.º que cuando el contenido de yeso es inferior al óptimo, las pastas hidratadas de cemento portland manifiestan una retracción, de acuerdo con lo explicado en la ecuación [1]; fenómeno observado por LERCH (7), (8) y (9), quien lo aprovechó para determinar el óptimo de yeso correspondiente a un clinker y que posteriormente fue propugnado por A.S.T.M.;
- 3.º que cuando el contenido de yeso se corresponde con el óptimo no se detecta la presencia de AC_4H_{13} mediante la difracción de rayos X, puesto que todo él forma ettringita;
- 4.º que cuando el contenido de yeso supera al óptimo se producen expansiones, también observadas por LERCH (7), debido a la formación de ettringita secundaria;
- 5.º que las dos reacciones [1] y [2], de acuerdo con lo expuesto por Le Chatelier son de naturaleza topoquímica; pero con formación de geles cristalinos intermedios de C_4AH_{13} ;
- 6.º que de acuerdo con STRELKOV, la durabilidad frente a los sulfatos de un cemento portland dependerá directamente del AC_3 que no se haya hidratado durante el período plástico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) RICHARTZ, W.: Beton, n.º 5, 203-206, (1969).
- (2) BUDNIKOW, P. P. y GRATSCHewa, O. J.: Silikattechnik, n.º 7, 278-280, (1956).
- (3) COPELAND, L. E. y KANTRO, D. L.: Capítulo VIII. The Chemistry of Cements, editado por H. F. W. TAYLOR. Academic Press, Londres y Nueva York, (1964).
- (4) FERNANDEZ PARIS, J. M.: Ión, n.º 6, (1962).
- (5) SCHWIETE e IWAL: Zement Kalk Gips, n.º 9, (1964).
- (6) STRELKOW, M. L.: Reps. of Symp. on the Chem. of Cement., ed. P. P. BUDNIKOW; pág. 183 (1956). Chem. Absts 52, 6748, (1958).
- (7) GLASSON.: J. Applied. Chem. n.º 10, 38 Londres, (1960).
- (8) CALLEJA, J.: XXVIII Congreso Internacional de Química Industrial (1955).
- (9) CALLEJA, J.: Trabajo de la III Reunión Internacional sobre la reactividad de Sólidos. Madrid. (1956).