

Acción del CO₂ sobre un cemento portland

III. Estudio por difracción de rayos X

DEMETRIO GASPAR-TEBAR, MIGUEL MUÑOZ-PLAZA y FERNANDO TRIVISO-VAZQUEZ

IETec

1. INTRODUCCION

En un artículo anterior (1) se dio cuenta de los trabajos realizados sobre la influencia que ejerce el CO₂ puro en las características químicas, físicas y fisicomecánicas de un cemento portland (P-450) fabricado por la industria española, habiendo probado que tanto el cemento anhidro como el hidratado experimentan una modificación en la composición química que afecta, en grado distinto, a las propiedades físicas y fisicomecánicas estudiadas.

Posteriormente, en otro trabajo (2), se expusieron los resultados obtenidos en el estudio efectuado por espectroscopía infrarroja, con el fin de conocer las modificaciones estructurales que han sufrido los compuestos del cemento anhidro e hidratado cuando se someten a la acción del CO₂ puro; estudio que, por otra parte, se ha completado haciendo uso de la difracción de rayos X, cuyos resultados se incluyen en la presente publicación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Con el fin de conocer las modificaciones que han sufrido los compuestos cristalinos del cemento anhidro e hidratado, por una parte, y del anhidro e hidratado, sometidos a la acción del CO₂, por otra, se han seleccionado para su estudio las siguientes muestras:

A) Sistema cemento portland hidratado-CO₂

- { Cemento hidratado (1 día).
- { Cemento hidratado (28 días).
- { Cemento hidratado (1 día) + CO₂ (7 días).
- { Cemento hidratado (28 días) + CO₂ (7 días).

B) Sistema cemento portland anhidro-CO₂

- { Cemento anhidro (P-450).
- { Cemento anhidro + CO₂ (7 días).
- { Cemento anhidro + CO₂ (28 días).

- { [Cemento anhidro + CO₂ (7 días)] hidratado (1 día).
- { [Cemento anhidro + CO₂ (7 días)] hidratado (28 días).
- { [Cemento anhidro + CO₂ (28 días)] hidratado (1 día).
- { [Cemento anhidro + CO₂ (28 días)] hidratado (28 días).

Equipo utilizado y condiciones de trabajo

Para realizar el presente estudio se ha utilizado un equipo Philips PW-1540 de 1 kW; las condiciones de trabajo han sido: ánodo de cobre a 50 kV, 20 mA. Filtro de níquel. Velocidad de goniómetro 2°/min. Desmultiplicación 4. Constante de tiempo 4. Contador proporcional a 1.600 V. Discriminación: amplitud 18 V, canal 12 V, atenuación 4.

3. ESTUDIO DEL SISTEMA CEMENTO PORTLAND HIDRATADO-CO₂

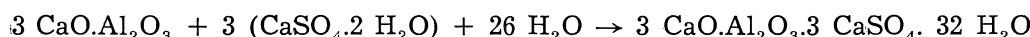
En la figura 1 se incluyen los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a la pasta del cemento hidratado e hidratado y sometido, posteriormente, a la acción del CO₂, señalados en el punto A) del apartado 2.

Resultados y discusión

a) Pasta de cemento hidratado y curado 1 día

En la gráfica 1 (figura 1) se pueden observar los picos correspondientes a los siguientes compuestos cristalinos:

— Ettringita, formada en virtud de la reacción:



— Portlandita, Ca(OH)₂, procedente de la reacción de hidratación del CaO libre y de los silicatos de calcio del clínker.

— Carbonato de calcio, cristalizado como calcita, que se ha producido como consecuencia de la reacción del CO₂ atmosférico con el Ca(OH)₂, según:



— Aluminato tricálcico del clínker que todavía no ha experimentado la reacción de hidratación.

— Yeso dihidrato, CaSO₄·2 H₂O, en pequeña cantidad, que puede proceder de la hidratación de parte del yeso hemihidrato presente en el cemento:



(*) 580 calorías por gramo de CaO (3).

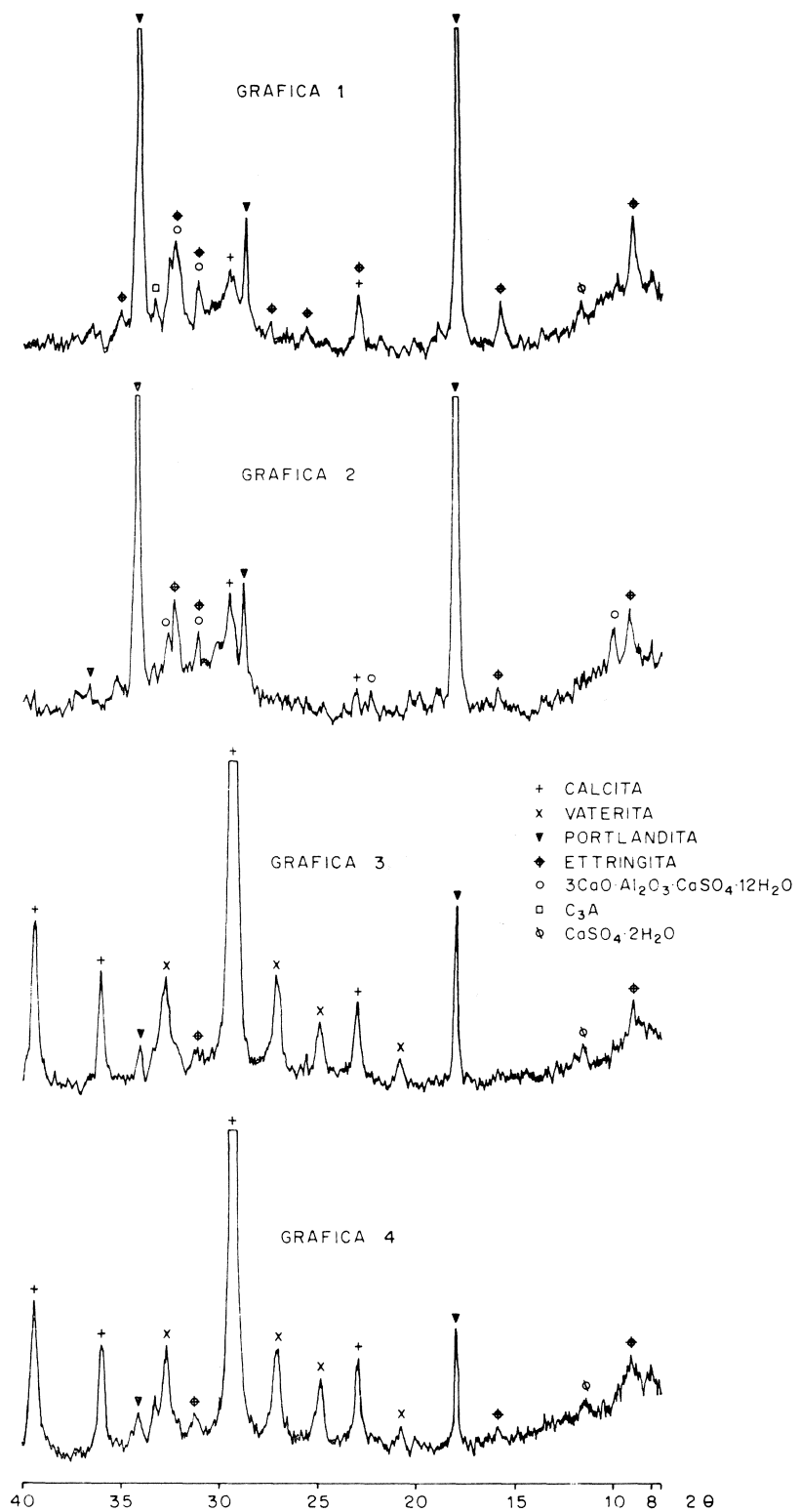


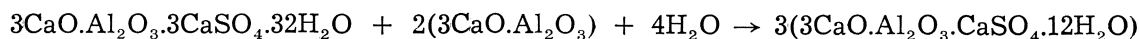
Figura 1.—Difractogramas de:

- | | |
|---|-----------|
| — Pasta de cemento hidratado y curado durante 1 día. | Gráfica 1 |
| — Pasta de cemento hidratado y curado durante 28 días. | Gráfica 2 |
| — Pasta de cemento hidratado y curado 1 día, sometida a la acción del CO_2 durante 7 días. | Gráfica 3 |
| — Pasta de cemento hidratado y curado 28 días, sometida a la acción del CO_2 durante 7 días. | Gráfica 4 |

b) *Pasta de cemento hidratado y curado durante 28 días*

En la gráfica 2 (figura 1) se han detectado, como en el caso anterior, los siguientes compuestos:

- Ettringita, que se encuentra en menor cantidad que en la gráfica anterior.
- Monosulfoaluminato de calcio hidratado (*), que procede de la reacción que ha experimentado la ettringita con el aluminato tricálcico, según (4):



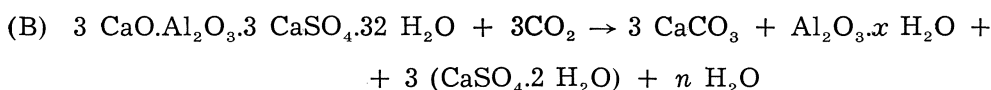
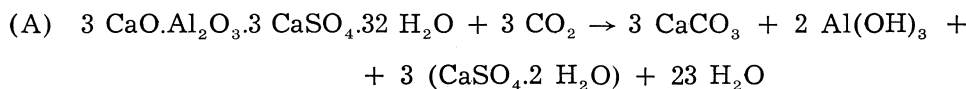
- Portlandita.
- Carbonato de calcio, cristalizado como calcita.

La intensidad de los picos de la portlandita y de la calcita, en esta gráfica, es mayor que la de los picos correspondientes del difractograma de la pasta hidratada y curada 1 día; sin embargo, el pico del C_3A ha desaparecido. Consecuencia, todo ello, del mayor grado de hidratación que han experimentado los compuestos anhidros del cemento.

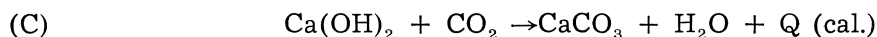
c) *Pasta de cemento hidratado-curado (1 día) y sometido a la acción del CO_2 durante 7 días*

El difractograma de la pasta de cemento hidratado y conservado 24 horas en un recinto, a $21 \pm 2^\circ\text{C}$, con una humedad relativa superior a 90 % y sometido, posteriormente, durante 7 días a la acción del CO_2 , gráfica 3 de la figura 1, muestra cambios profundos con relación a los de la pasta no carbonatada. En este difractograma se han identificado los siguientes compuestos cristalinos:

- Ettringita. La intensidad del pico característico ($2\theta = 9^\circ$) ha disminuido; pensamos que esta disminución es debida a una de las reacciones (5) (6):



- Yeso, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; el pico a $11,70^\circ$ es de pequeña intensidad.
- Portlandita. La intensidad de los picos del difractograma también ha disminuido como consecuencia de la carbonatación que ha experimentado el hidróxido de calcio, según:



- Calcita. La intensidad de los picos se ha incrementado considerablemente debido a la formación de carbonato de calcio, reacción (C), y por la carbonatación de las fases tobermorítica y aluminoferrítica que darían, en este caso, como productos finales, calcita y sílice hidratada, la primera, y calcita y óxidos de hierro y de aluminio hidratados, la segunda.

(*) Monosulfato aluminato tetracálcico hidratado [$\text{CaSO}_4\cdot\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$].

— Vaterita; se han detectado los picos correspondientes.

La zona del diagrama comprendida entre 30 y 34° se ha modificado sustancialmente, con relación a la zona de los difractogramas de la pasta hidratada y curada 1 ó 28 días, de tal modo que han desaparecido los picos del monosulfoaluminato de calcio hidratado y del posible aluminato tricálcico anhidro, existiendo los de la ettringita, de pequeña intensidad, y los de la vaterita.

d) *Pasta de cemento hidratado-curado (28 días) y sometido a la acción del CO₂ durante 7 días*

La gráfica 4 de la figura 1 corresponde al difractograma de la pasta de cemento hidratado, conservada hasta 28 días en un recinto, a $21 \pm 2^\circ\text{C}$, con una humedad relativa superior a 90 % y sometida posteriormente a la acción del CO₂ durante 7 días.

El difractograma de esta muestra es muy parecido al de la pasta de cemento hidratado, curado 1 día y sometido a la acción del CO₂ durante 7 días (caso c), apareciendo los picos de los siguientes compuestos cristalinos: ettringita, yeso, portlandita, calcita y vaterita; así mismo, la zona situada entre 30 y 34° se ha modificado sustancialmente con relación a la de los difractogramas de las muestras de la pasta de cemento hidratado y no carbonatado (casos a y b), como sucede en el difractograma anterior.

La intensidad de los picos de la portlandita y de la ettringita es menor que la de la pasta curada 1 día y carbonatada durante el mismo período de tiempo.

La acción del CO₂, sobre la pasta de cemento hidratado y conservado hasta 28 días en un recinto, a $21 \pm 2^\circ\text{C}$, con una humedad relativa superior a 90 %, ha hecho que en el difractograma desaparezcan los picos del monosulfoaluminato de calcio hidratado, cristalizado con 12 y 7,5 moléculas de agua ($2\theta = 9,90 - 19,89 - 31,02^\circ$ para 12 H₂O y $9,90 - 10,80 - 21,80^\circ$ para 7,5 H₂O), que disminuyan los de la ettringita y los de la portlandita; que se incrementen en grado considerable los de la calcita y que aparezcan los de la vaterita y del yeso, este último muestra pequeña intensidad.

4. ESTUDIO DEL SISTEMA CEMENTO PORTLAND ANHIDRO-CO₂

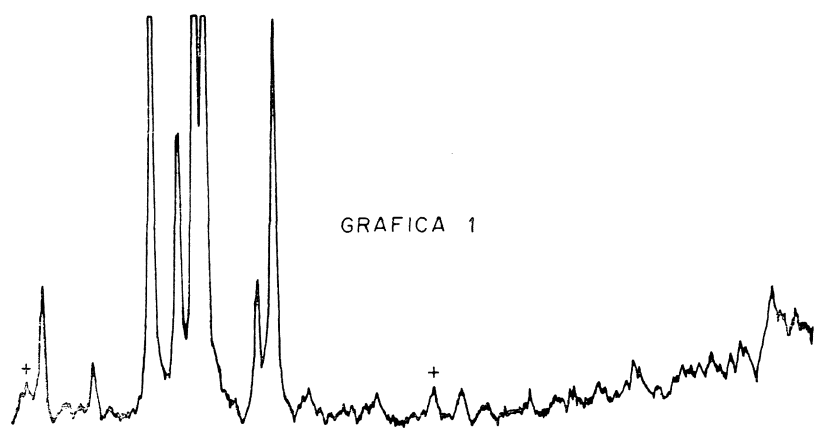
En la figura 2 se han representado los difractogramas del cemento anhidro y del cemento anhidro sometido a la acción del CO₂ puro durante 7 y 28 días en un recinto estanco, a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, con una humedad relativa del 50 %; punto B) del apartado 2.

En la figura 3 se encuentran los difractogramas del mencionado cemento anhidro carbonatado e hidratado posteriormente, según se indica en (1), y curado en un recinto, a $21 \pm 2^\circ\text{C}$, con una humedad relativa superior a 90 % durante 1 y 28 días; punto B) del apartado 2.

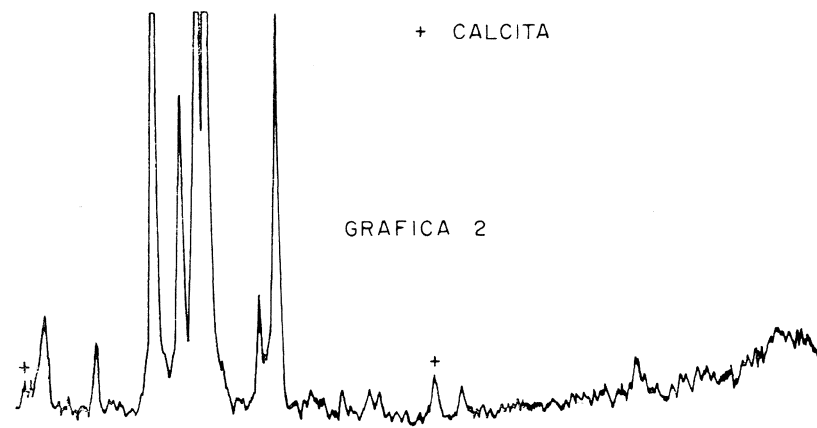
Resultados y discusión

a) *Cemento anhidro (P-450) y sistemas cemento anhidro-CO₂*

Tanto el difractograma del cemento portland anhidro, gráfica 1 de la figura 2, como los de los cementos anhidros carbonatados durante 7 días, gráfica 2 de la figura 2, y 28 días, gráfica 3 de la figura 2, presentan un aspecto muy parecido; la intensidad de los picos de los compuestos cristalinos que aparecen es análoga. En los tres difractogramas existen picos, de pequeña intensidad, de la calcita.

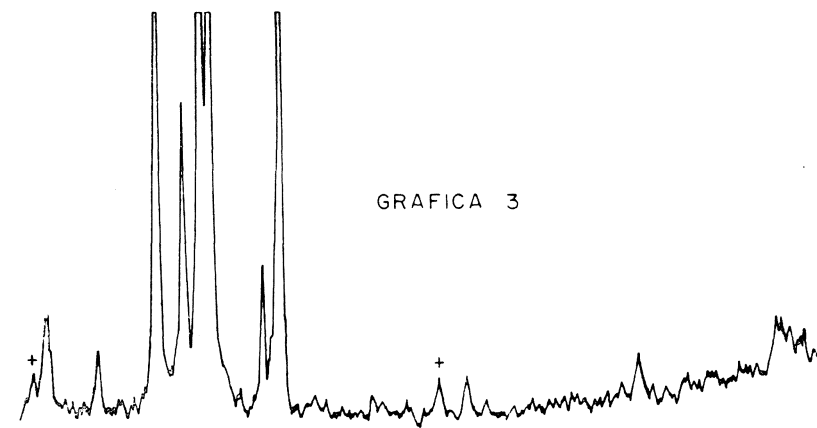


GRAFICA 1



+ CALCITA

GRAFICA 2



GRAFICA 3

40 35 30 25 20 15 10 8 2θ

Figura 2.—Difractogramas de:
 — Cemento anhidro (P-450). Gráfica 1
 — Cemento anhidro (P-450), sometido a la acción del CO₂ durante 7 días. Gráfica 2
 — Cemento anhidro (P-450), sometido a la acción del CO₂ durante 28 días. Gráfica 3

Los espectros IR (2) de dichos cementos muestran diferencias notables entre el correspondiente al cemento portland anhidro y al cemento anhidro carbonatado (7 y 28 días). La acción del CO₂ ha afectado a las muestras, produciendo cambios y/o desplazamientos en las bandas correspondientes a los sulfatos y a los sulfoaluminatos de calcio (en estos últimos se aprecia por DRX una ligera diferencia), en las de los aluminatos y en las de los silicatos, existiendo las bandas que indican la presencia de CaCO₃ amorfo, vaterita y aragonito mal cristalizados.

b) *Pasta de cemento-carbonatado, durante 7 días, hidratado y curado 1 y 28 días*

En la figura 3 se recogen los difractogramas de las pastas de cemento, sometido a la acción del CO₂ durante 7 días, hidratado a continuación y curado 1 y 28 días, gráficas 1 y 2.

En ambos difractogramas se han detectado los picos de los siguientes compuestos cristalinos: ettringita, aluminatos carbonatados, portlandita y calcita. En la gráfica 1 se ha detectado el pico característico del aluminato tricálcico anhidro y en la gráfica 2 los picos, de pequeña intensidad, de la vaterita y del monosulfoaluminato de calcio hidratado.

La intensidad de los picos correspondientes a la ettringita y a la portlandita es del mismo orden, tanto para la muestra-carbonatada hidratada y curada 1 día como para la curada 28 días; sin embargo, la intensidad de los picos de la calcita de la segunda muestra es mayor. La hidratación del sistema cemento carbonatado (7 días) e hidratado (28 días) es más intensa, así como el grado de carbonatación, que la del sistema cemento carbonatado (7 días) e hidratado (1 día).

Comparando los difractogramas de estas muestras con los de la pasta de cemento hidratado y curado 1 y 28 días (gráficas 1 y 2 de la figura 1) se puede apreciar que presentan un hábito similar, pero con diferencias de intensidad en los picos de ciertos compuestos cristalinos y la existencia de los picos del yeso dihidrato en el sistema cemento-H₂O (caso a), de los picos de aluminatos carbonatados, de pequeña intensidad, en los difractogramas de las pastas correspondientes al sistema [cemento + CO₂] hidratado (1 y 28 días) y de los de la vaterita en la muestra de este sistema, que se ha curado 28 días.

c) *Pasta de cemento-carbonatado, durante 28 días, hidratado y curado 1 y 28 días*

En la figura 3 se incluyen las gráficas de difracción de rayos X de las pastas de cemento sometido, previamente, a la acción del CO₂ durante 28 días, gráficas 3 y 4, que tienen un hábito muy parecido a las del caso anterior, hecho que está de acuerdo con los fenómenos observados en los difractogramas del cemento anhidro carbonatado durante 7 y 28 días.

En el difractograma de la pasta de cemento-carbonatado, hidratado y curado (1 día) se observan los picos del aluminato tricálcico anhidro, como en el caso de la gráfica de la pasta de cemento-carbonatado (7 días) e hidratado y curado (1 día).

Los picos de los aluminatos de calcio carbonatados, que aparecen débilmente en los diagramas de la pasta de cemento-carbonatado, durante 7 días, e hidratado y curado (1 ó 28 días), no se han detectado en los difractogramas de la pasta de cemento-carbonatado, durante 28 días, e hidratado y curado 1 ó 28 días; en estos últimos, se han detectado picos, de pequeña intensidad, del monosulfoaluminato de calcio hidratado.

El grado de hidratación del cemento-carbonatado (28 días) e hidratado y curado durante 28 días es mayor que el del cemento-carbonatado (28 días) e hidratado y curado 1 día.

En los cuatro difractogramas del sistema [cemento + CO₂] hidratado aparecen los picos de ettringita, portlandita y calcita. La intensidad de los picos de la ettringita es del mismo orden, los de la portlandita ligeramente mayores en la pasta del sistema [cemento + CO₂ (28 días)] hidratado, mientras que los de la calcita son menores, lo que está de acuerdo con el tratamiento a que se han sometido.

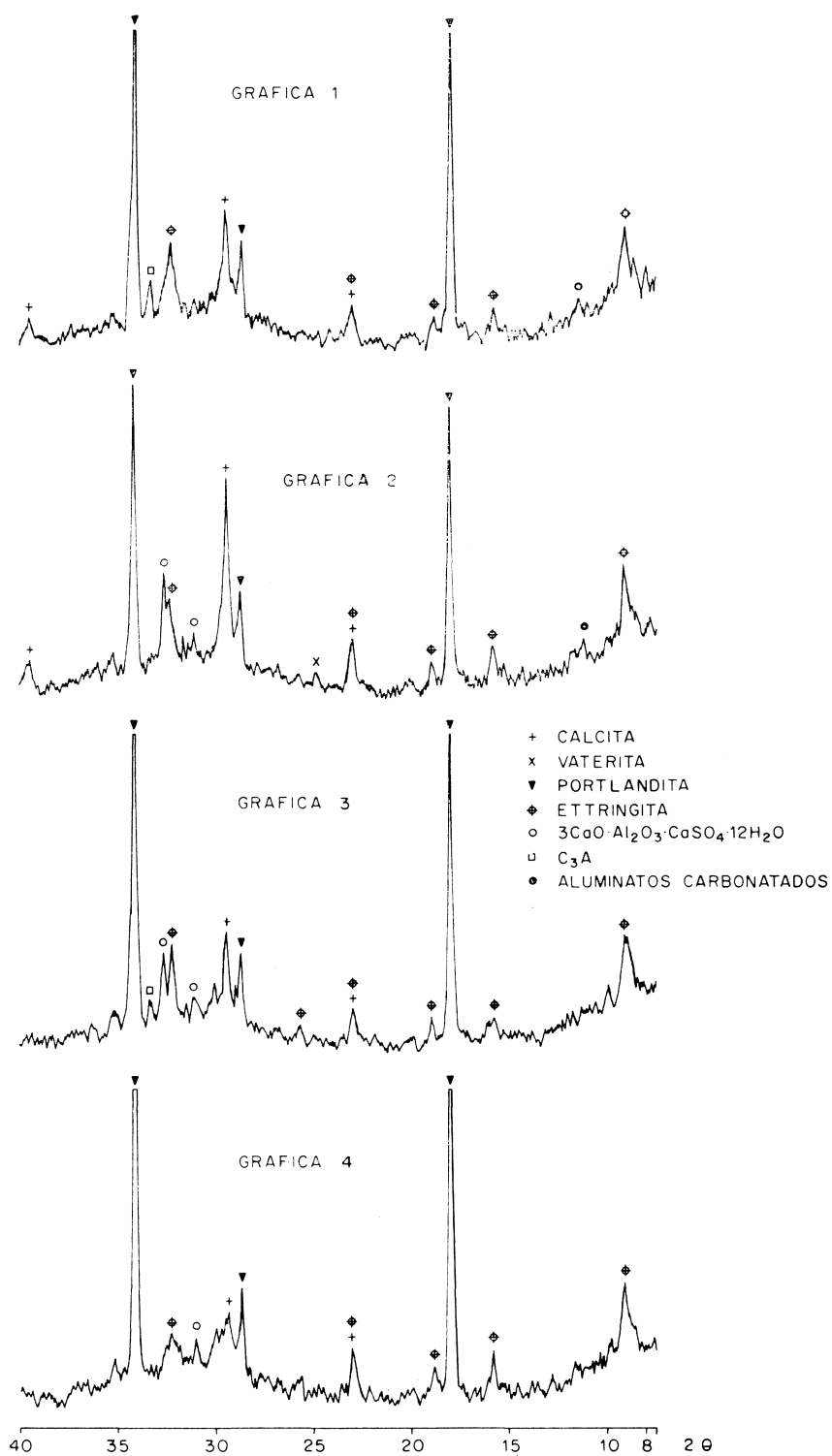


Figura 3.—Difractogramas de:

- Pasta de cemento-carbonatado, durante 7 días, hidratado y curado 1 día. **Gráfica 1**
- Pasta de cemento-carbonatado, durante 7 días, hidratado y curado 28 días. **Gráfica 2**
- Pasta de cemento-carbonatado, durante 28 días, hidratado y curado 1 día. **Gráfica 3**
- Pasta de cemento-carbonatado, durante 28 días, hidratado y curado 28 días. **Gráfica 4**

Por el contrario, si se comparan los difractogramas de las pastas del sistema [cemento portland anhidro + CO₂] hidratado con los del sistema cemento hidratado + CO₂ existen diferencias considerables; así, en el primero, la intensidad de los picos de la ettringita y los de la portlandita es mayor y la de la calcita mucho menor que en el segundo sistema, debido, fundamentalmente, a la reacción de carbonatación que ha tenido lugar.

5. INTERPRETACION DE RESULTADOS

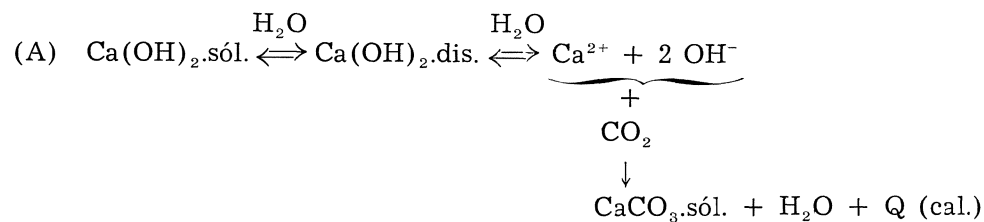
La hidratación del cemento portland en las condiciones reseñadas en el presente trabajo (probetas de pasta de 1 × 1 × 6 cm, relación a/c = 0,50, curadas y conservadas en un recinto estanco con una humedad relativa superior a 90 %) ha sido prácticamente completa, como se ha puesto de manifiesto en los diagramas de difracción de rayos X y en los espectros IR.

La estructura coloidal de la pasta de cemento hidratado y su fuerte pH básico favorece la reacción de los compuestos hidratados del cemento con el CO₂, dando lugar a los compuestos carbonatados correspondientes.

El dióxido de carbono reacciona en primer lugar con los compuestos hidratados que se encuentran en la superficie de las probetas y, posteriormente, se difunde por los poros y capilares de la pasta, desde el exterior, de un modo homogéneo a través de las distintas caras de dichas probetas, produciendo la neutralización de los oxidrilos, la formación de compuestos carbonatados y la transformación parcial de los aluminatos y aluminoferritos de calcio hidratados en Al₂O₃·x H₂O, Fe₂O₃·x H₂O y CaCO₃ y de los silicatos de calcio hidratados, solubles en ácido clorhídrico diluido, en SiO₂·x H₂O, no soluble en dicho ácido, y en CaCO₃ (1).

El CO₂ puro y seco al encontrarse con los compuestos recién formados, como consecuencia de la hidratación del cemento, reacciona más intensamente con ellos. Consideramos que se producen una serie de reacciones que están íntimamente ligadas entre sí y que influyen en las características de la pasta de cemento.

El Ca(OH)₂ (pK = 5,3) reacciona con el CO₂, en medio fuertemente básico, según:



favoreciéndose la reacción de carbonatación al formar el compuesto CaCO₃ más estable (con una pK = 8,3), produciéndose, además, una disminución de la concentración de OH (I) y, por consiguiente, del pH del sistema, la formación del compuesto poco ionizado H₂O, liberándose 580 calorías por gramo de CaO (3) que, en determinados casos, pueden producir la transformación del H₂O (líquida) en H₂O (vapor), en cuyo caso se facilita la reacción de carbonatación. No hay que descartar la posibilidad de que se forme Ca(HCO₃)₂ como producto intermedio.

Por cada mol de CO₂ que reacciona se puede eliminar del medio, en el supuesto anterior, otro mol de H₂O por lo que se producirá un incremento de peso.

En la reacción de carbonatación (A) se elimina parcialmente el Ca(OH)₂ (según el rendimiento) y se produce, por otra parte, un avance de las reacciones de hidratación que, a su vez, facilita la reacción con el CO₂.

El H₂O formada en esta reacción puede hidratar a los compuestos anhidros del clínker favoreciendo la carbonatación, sobre todo si la cantidad de productos anhidros es alta.

Los restantes productos hidratados del cemento también experimentan la reacción de carbonatación, que es más compleja, dando compuestos carbonatados, a base de las fases tobermorítica y aluminoferrítica, que en parte experimentan una transformación; los silicatos solubles en HCl diluido, de la primera, se convierten en SiO₂.x H₂O, no soluble, y en CaCO₃, y los compuestos de la segunda en Al₂O₃.x H₂O, Fe₂O₃.x H₂O y CaCO₃ (1) (3) (7) (8) (9) (10) (11). El carbonato de calcio se ha detectado en forma amorfa (2), como vaterita, en pequeña cantidad, y como calcita.

Los fenómenos reseñados se han puesto de manifiesto más intensamente en las probetas que se han curado menor tiempo, 24 horas, que en las curadas durante 28 días; se ha fijado más CO₂; se ha producido un incremento mayor en la transformación de los silicatos solubles en HCl en SiO₂.x H₂O, no soluble; una disminución más grande de la cantidad de SiO₂ soluble, —hechos que inciden en el valor de la relación SiO₂/R.I.— y, en definitiva, un avance en las reacciones de hidratación y carbonatación. Estos fenómenos influyen en las resistencias mecánicas a flexión de tal modo que el incremento mayor, con relación a los valores de las probetas sin carbonatar, corresponde a las probetas hidratadas y curadas 24 horas y sometidas, posteriormente, a la acción del CO₂ durante 7 días (1).

La acción del CO₂ puro sobre el cemento portland anhidro, en las condiciones de trabajo (humedad relativa = 50 %), ha producido una alteración de las bandas de los espectros IR correspondientes a los compuestos a base de sulfatos o sulfoaluminatos, aluminatos y silicatos, que hemos atribuido a la formación de compuestos carbonatados que, en pequeña cantidad, se han descompuesto en CaCO₃ amorfo o mal cristalizado, SiO₂.x H₂O y óxidos de aluminio y de hierro hidratados (2).

Los productos resultantes de la hidratación del cemento carbonatado son, en gran parte, análogos a los procedentes del cemento sin carbonatar, apareciendo Ca(OH)₂, CaCO₃ amorfo y mal cristalizado, en unos casos, y cristalizado como calcita, en otros. La portlandita se encuentra en cantidades ligeramente inferiores y la calcita del mismo orden; las bandas de los espectros IR de la tobermorita, de las fases de aluminatos y ferritos aparecen distorsionadas o modificadas, como en el cemento anhidro carbonatado.

Todo ello, nos induce a pensar que las reacciones de hidratación del cemento carbonatado son, en gran parte, análogas a las del cemento anhidro sin someter a la acción del CO₂, aún cuando el grado de dicha reacción es menor; de aquí que las resistencias a flexión sean inferiores, sobre todo en las primeras edades, que las correspondientes al cemento hidratado (1).

6. CONCLUSIONES

Primera

El dióxido de carbono reacciona, en las condiciones estudiadas en el presente trabajo, con los compuestos hidratados del cemento portland, produciendo una modificación de la estructura que, además de las fases ferrítica y aluminica, afecta de un modo especial a la portlandita, tobermorita y ettringita.

Segunda

En los difractogramas de las muestras de cemento hidratado-carbonatado, que tienen la zona comprendida entre 30 y 34° modificada sustancialmente con relación a los del cemento portland hidratado, aparecen los picos de los compuestos cristalinos calcita, vaterita, portlandita, ettringita y yeso dihidratado.

Comparando los difractogramas del cemento hidratado con los del cemento hidratado y carbonatado posteriormente se aprecia, en estos últimos, que la intensidad de los picos de la portlandita ha disminuido considerablemente, que la de los picos de la calcita se ha incrementado intensamente, que la de los picos de la ettringita es inferior y que han aparecido los picos de la vaterita.

Tercera

Las modificaciones experimentadas, estructurales y químicas, por los compuestos del cemento hidratado, sometido posteriormente a la acción del CO₂, son más intensas cuanto menor es el tiempo de curado previo (24 horas).

Cuarta

El cemento portland anhidro sometido a la acción del CO₂ puro, en un recinto a 20 ± 2°C con una humedad relativa del 50 %, experimenta la reacción de carbonatación, puesta de manifiesto fundamentalmente por IR, dando lugar a la formación de compuestos carbonatados. Las bandas de los sulfatos, sulfoaluminatos, aluminatos y silicatos se encuentran alteradas.

Quinta

En los difractogramas de las muestras de cemento portland carbonatado e hidratado posteriormente existen los picos de los compuestos cristalinos ettringita, portlandita, calcita, monosulfoaluminato de calcio hidratado y aluminato tricálcico anhidro (en el curado 24 horas). La intensidad de los picos de la ettringita y del monosulfoaluminato es del mismo orden que la de los picos correspondientes del cemento hidratado, la de los picos de la portlandita es igual o ligeramente inferior y la de los picos de la calcita igual o mayor, según el tratamiento a que se ha sometido el cemento.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) GASPAR-TEBAR, D. y MUÑOZ-PLAZA, M.: *Mat. de Const.*, 165, 37-53, (1977).
- (2) GASPAR-TEBAR, D.; MUÑOZ-PLAZA, M. y VAZQUEZ-MORENO, T.: *Mat. de Const.*, 168, 75-87, (1977).
- (3) MEYERS, S. L.: *Rock Products*, 52, 96-98, (1949).
- (4) RUIZ DE GAUNA, A.; TRIVIÑO, F. y VAZQUEZ, T.: *Cuadernos de Investigación del IETCC*, n.º 31, (1975).
- (5) MANNS, W. and WESCHE, K.: *Proceedings of the Int. Symp. of the Chem. of Cement. Part. III*, vol. III; Tokyo, (1968), pág. 391.
- (6) TAYLOR, H. F. W.: *The Chemistry of Cements*; Academic Press, London and New York, (1964), vol. 1, pág. 261.
- (7) LACH, V.: *Comunicación a la 2.ª Reunión del Grupo "Carbonatation de la RILEM"*, Paris, (1972).
- (8) CARLSON, E. T. and BERMAN, H. A.: *J. of Res. of the Nat. Bur. of Stand.*; 4, 333-341, (1960).
- (9) VAZQUEZ, T. y RUIZ DE GAUNA, A.: *Mat. de Const.* 165, 55-67, (1977).
- (10) KROONE, B.: *Zement-Kalk-Gips*, 1, 1-8, (1966).
- (11) *Compte rendu 1.ª Reunión du Groupe Carbonatation RILEM-CERILH*; Paris, (1971).