

Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento portland por espectroscopía infrarroja

V. Estudio de la hidratación acelerada del cemento portland

T. VAZQUEZ y A. RUIZ DE GAUNA

IETcc

1. INTRODUCCION

En trabajos anteriores (1), (2), (3) y (4) se estudiaron por espectroscopía infrarroja las fases sintetizadas del clínker, el propio clínker, el cemento hidratado hasta una edad de 4 años y con distintas proporciones de yeso y CaCl_2 , hasta una edad de 28 días.

En el presente trabajo, con el fin de poner de manifiesto, principalmente, la evolución de la tobermorita y de los sulfoaluminatos cálcicos, se ha realizado el proceso de la "hidratación acelerada" de un cemento portland.

2. PREPARACION DE MUESTRAS

La hidratación acelerada (5) se realizó como sigue:

En un recipiente cónico de 20 cm de diámetro y de altura 8 cm, con cierre hermético, se mezclan 250,0 g de cemento y 500 ml de agua. En el recipiente se ponen también 250 g de bolas de acero inoxidable para una perfecta agitación. Inmediatamente después de la mezcla del agua con el cemento, se cierra el envase y se coloca en una máquina vibradora, diseñada especialmente para ello; se mantiene en vibración continua durante 72 horas y se filtra la "lechada" resultante. El sólido que retiene el filtro se seca a vacío. Posteriormente a los cementos hidratados y pulverizados en mortero, se les introdujo en un recipiente con agua; para evitar que las muestras entraran en contacto directo con ésta, se las colocó sobre una placa de porcelana porosa que servía de separación entre sólido y líquido; a continuación se hizo un vacío de unos 5 mm de Hg, hasta conseguir en el ambiente 100 % de h. r. Inmediatamente se incorporó al recipiente CO_2 hasta una presión ligeramente superior a la atmosférica, cosa que se consiguió con un globo de goma conectado en la llave del recipiente. Se mantiene la muestra en esas condiciones durante 72 horas.

Las muestras resultantes de la hidratación (tanto normal como acelerada) del cemento se estudiaron por espectroscopía IR, con el apoyo de Análisis Térmico, según el orden siguiente:

1. Hidratado normalmente (figura 1; espectro n.º 1).
 2. Hidratado aceleradamente, en ambiente de N₂ (figura 1; espectro n.º 2).
 3. Hidratado aceleradamente, en ambiente de N₂ y mantenido posteriormente en ambiente saturado de CO₂ durante 72 horas (figura 1; espectro n.º 3).
- 1'. Hidratado normalmente (figura 2; espectro n.º 1).
 - 2'. Hidratado aceleradamente, en ambiente de CO₂ (figura 2; espectro n.º 2).
 - 3'. Hidratado aceleradamente, en ambiente de CO₂ y mantenido posteriormente en ambiente saturado de CO₂ durante 72 horas (figura 2; espectro n.º 3).

Todas las muestras han sido tratadas además con el método de metanol-salicílico ("Takashima") (6); los espectros correspondientes se dan en las figuras 3 y 4.

El análisis del cemento empleado se da en la Tabla I.

T A B L A I
Análisis químico de la muestra de cemento empleada

SiO ₂	21,8	SO ₃	3,05
Al ₂ O ₃	5,16	P.F.	1,85
Fe ₂ O ₃	2,35	R.I.	0,70
CaO	62,8	Total	99,70
MgO	1,26	CaO libre	0,98

(Valores expresados en % en peso y referidos a la muestra seca a 105°-110°C).

3. RESULTADOS

En el espectro IR del cemento portland hidratado normalmente (figuras 1 y 2; espectro n.º 1) se comprueba la hidratación de los silicatos por formarse tobermorita (banda a 970 cm⁻¹) y como es lógico Ca(OH)₂ (banda muy aguda a 3.640 cm⁻¹). La banda indicativa de la tobermorita es ancha y poco intensa, lo que hace suponer que la tobermorita formada es aún rica en Ca²⁺. Es conocido el hecho de que la tobermorita tiene aniones silicatos en distintos grados de condensación y que los geles tobermoríticos contienen aniones SiOH⁻, que al reaccionar entre sí aumentan el número de cadenas Si-O-Si. Hasta cierto límite, la unión de aniones entre sí depende de la relación CaO/SiO₂ en la tobermorita. En el caso aquí estudiado se deduce que los iones Ca²⁺ están en gran parte aún unidos a los aniones silícicos, de tal forma que la hidrólisis fue poco avanzada, habiéndose formado, por consiguiente, poco Ca(OH)₂, como se comprueba por la pequeña intensidad de su banda a 3.640 cm⁻¹.

Aparecen los sulfatos hidratados (ettringita), lo que se demuestra por las bandas de absorción de 1.100 cm⁻¹ y las de vibración de valencia y deformación de agua.

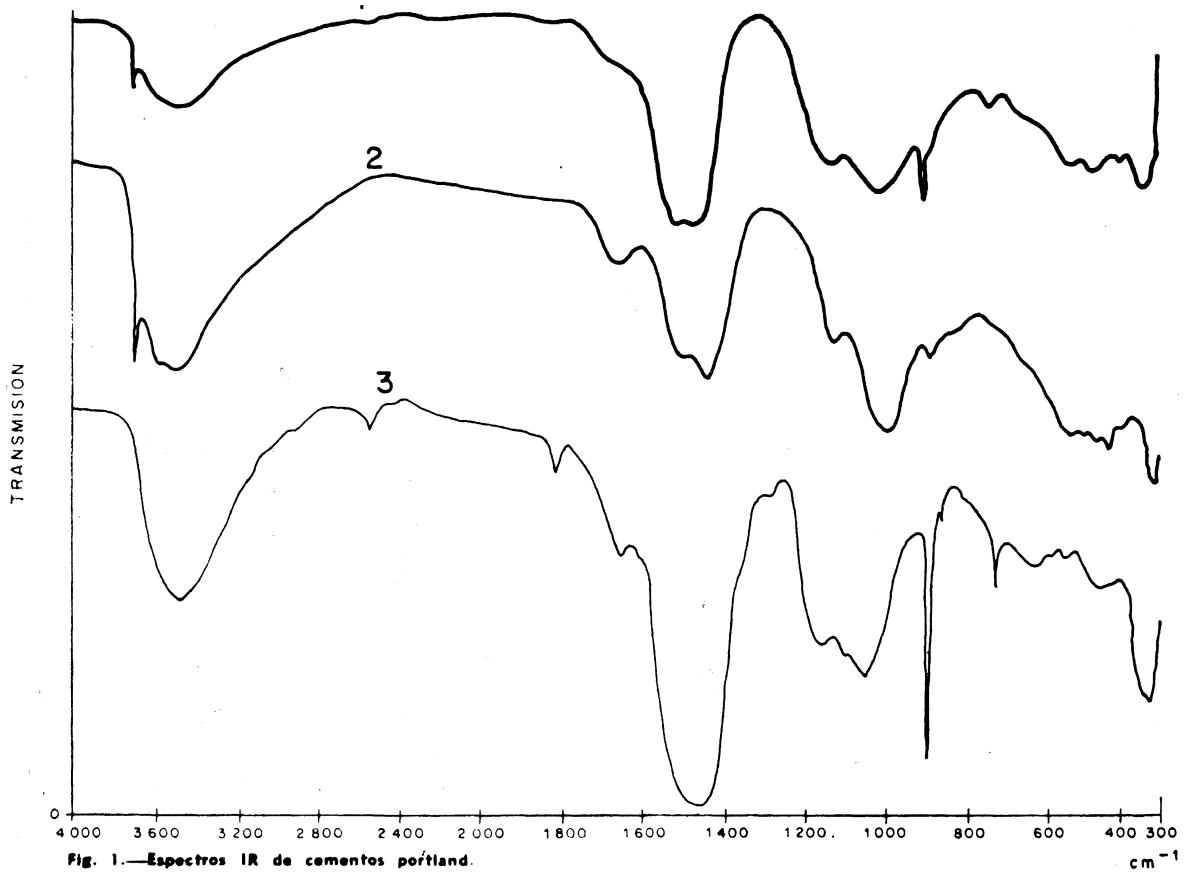


Fig. 1.—Espectros IR de cementos pórtland.

- 1 Hidratación normal.
- 2 Hidratación acelerada en ambiente de N₂.
- 3 Hidratación acelerada en ambiente de N₂ y posteriormente en ambiente saturado de CO₂.

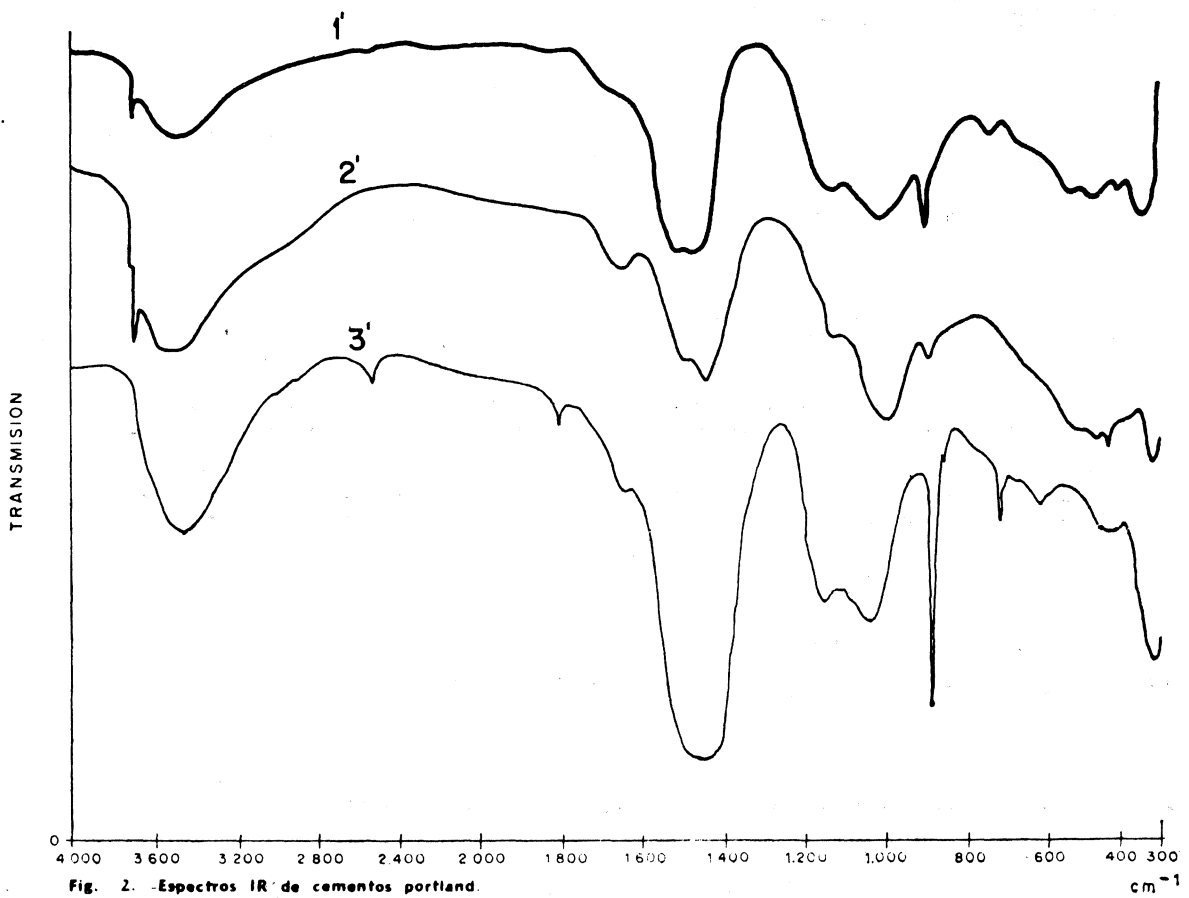


Fig. 2.—Espectros IR de cementos pórtland.

- 1' Hidratación normal.
- 2' Hidratación acelerada en ambiente de CO₂.
- 3' Hidratación acelerada en ambiente de CO₂ y posteriormente en ambiente de CO₂.

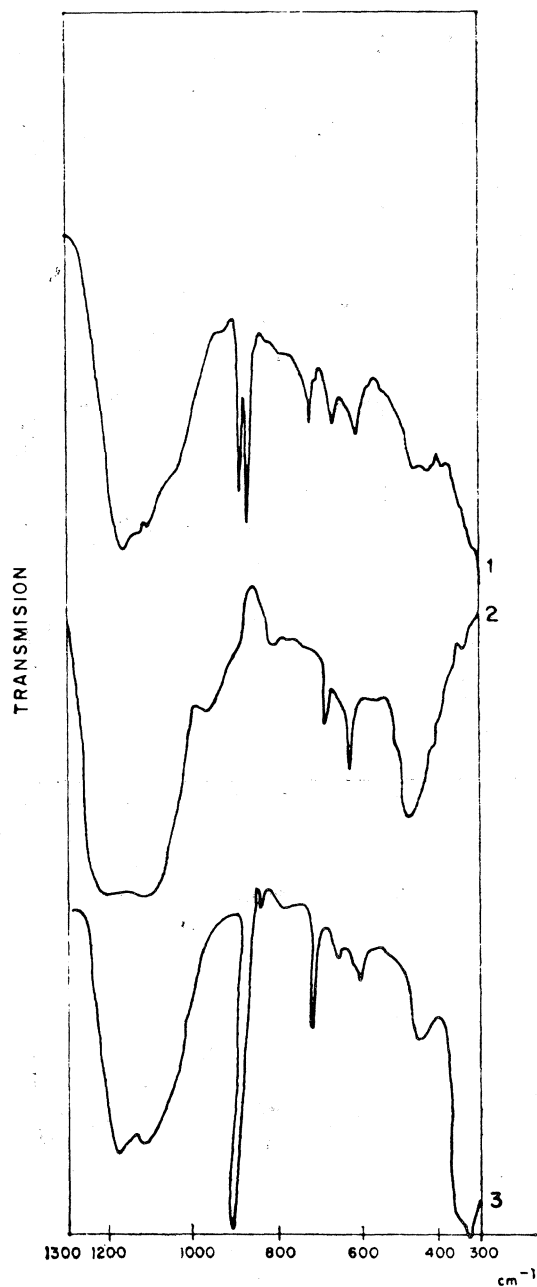


Fig. 3.—Espectros IR de cementos hidratados y posteriormente tratados con el método «Takashima».

- 1 Hidratación normal.
- 2 Hidratación acelerada en ambiente de N_2 .
- 3 Hidratación acelerada en ambiente de N_2 y posteriormente en ambiente de CO_2 .



Fig. 4.—Espectros IR de cementos hidratados y posteriormente tratados con el método «Takashima».

- 1 Hidratación normal.
- 2 Hidratación acelerada en ambiente de CO_2 .
- 3 Hidratación acelerada en ambiente de CO_2 y posteriormente en ambiente de CO_2 .

Por otra parte, aparece $CaCO_3$ cristalizado en forma de vaterita.

3.1. Cemento portland hidratado aceleradamente en ambiente de N_2

En el espectro n.º 2 (figura 1) se aprecia un cambio notable que viene dado por el proceso de hidratación acelerada.

Aun cuando se procuró evitar la contaminación del CO_2 mediante un flujo constante de N_2 durante el tiempo de amasado y envasado de la pasta de cemento, el espectro IR de la muestra estudiada aparece con bandas de absorción características de CO_3^{2-} . Incluso como se comprueba en las curvas 2 de las figuras 1 y 2, las muestras hidratadas en atmósfera de N_2 y de CO_2 son semejantes. Sin embargo los espectros de dichas muestras sometidas a un tratamiento posterior con CO_2 presentan diferencias.

En la muestra correspondiente al espectro n.º 2, figura 1, aparecen bandas de carboaluminatos, (hombro a 3.698 cm^{-1} , bandas débiles anchas entre 3.400 y 3.600 cm^{-1} bandas a 1.418 cm^{-1} , banda a 420 cm^{-1}). Hay $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en cantidad considerablemente superior a la que se vió en el espectro del cemento normalmente hidratado. Los carbonatos cálcicos aparecen en un estado de cristalización pobre.

La banda característica de la tobermorita es más intensa y su estado de cristalización aparente, más perfecto. Esta interpretación se confirma por la disminución de la intensidad de la banda a 525 cm^{-1} . Ello, unido a la cantidad notablemente superior, de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, demuestra que la polimerización tetraédrica ha sido mayor, así como el ordenamiento estructural. No obstante, la cristalización no ha sido suficiente para que, por difracción de rayos X, se detecte en forma clara la estructura cristalina de la tobermorita.

Los sulfoaluminatos se aprecian alterados al haber evolucionado hacia otras formas con distinto grado de hidratación, como se ha puesto de manifiesto en los espectros de las muestras tratadas por el método de Takashima, lo que se detalla al final del presente apartado. Por A. T. se demuestra la existencia de monosulfoaluminato cálcico hidratado (fig. 5).

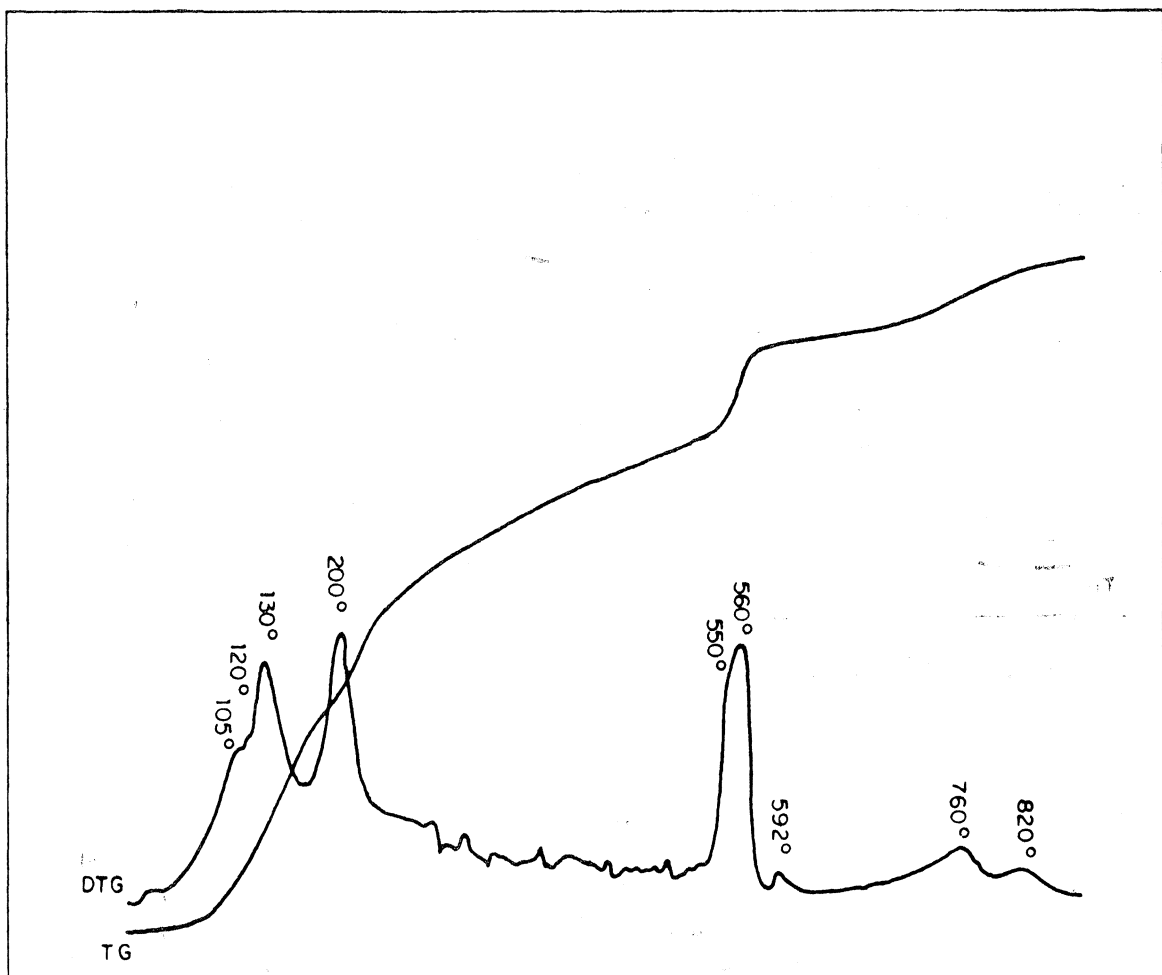


Fig. 5.—A.T. del cemento hidratado aceleradamente. Ambiente de N_2 .

En el espectro n.º 3 se ven cambios que demuestran la gran influencia que ejerce el CO_2 sobre el cemento hidratado.

Como era de esperar, no se aprecian las bandas características del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, por encontrarse este compuesto totalmente combinado con el CO_2 y los silicatos. Las bandas de vibración de valencia y deformación del agua aparecen sencillas, siendo muy intensa la primera, a 3.430 cm^{-1} , y muy distinta a la observada en los casos anteriores la segunda, a 1.640 cm^{-1} . Por otra parte en A.T. se observa que el pico en 130° de la muestra n.º 2 se desplazó en la n.º 3 (fig. 6) hasta 149° y aparece en esta muestra un nuevo pico en 725° . Este hecho encaja con la evolución de la banda IR en 1.640 cm^{-1} que aparecía en la muestra 2 y que era debida al agua de constitución de la "mezcla" de C_4AH_{13} , del monosulfoaluminato y de tobermorita, que en la muestra 3 no aparecen.

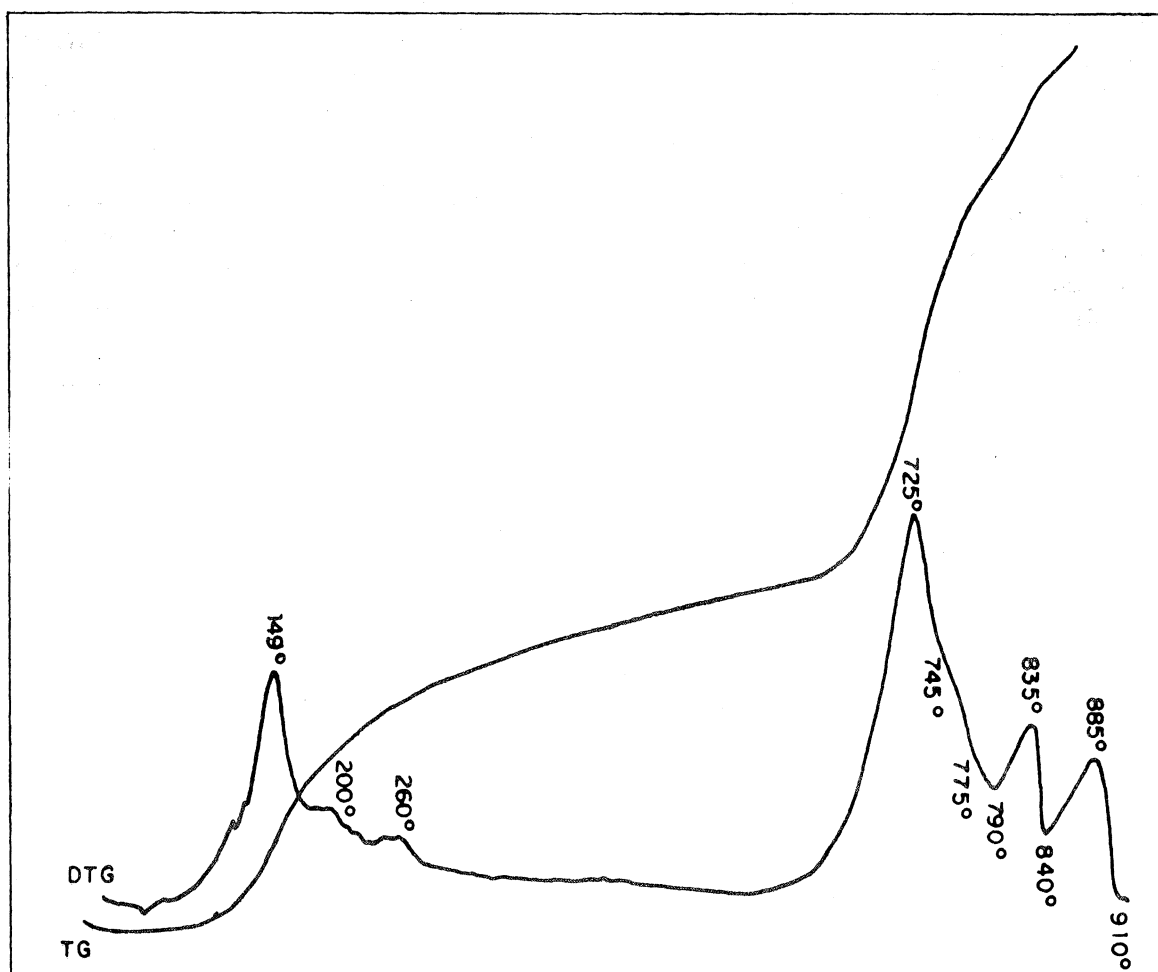
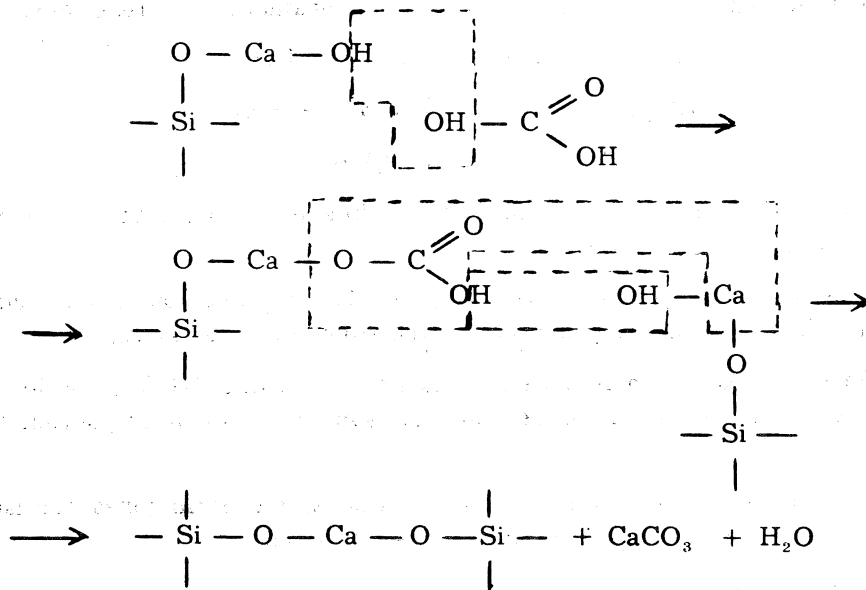


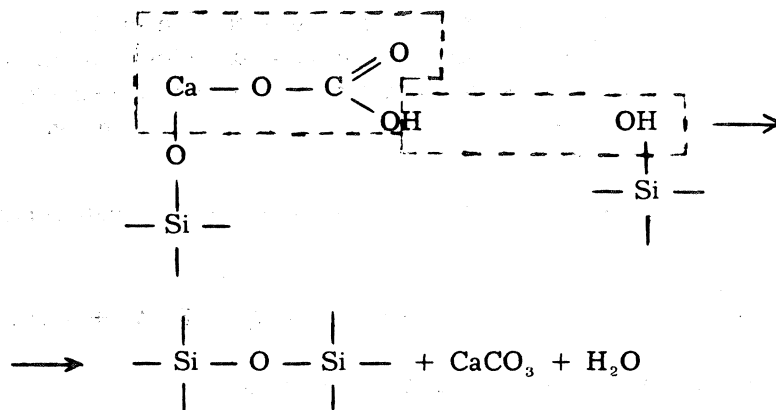
Fig. 6.—A.T. del cemento hidratado aceleradamente. Ambiente de N_2 y posteriormente mantenido en ambiente saturado de CO_2 .

Aun cuando los sulfoaluminatos se estudiarán en la muestra tratada con metanol-salicílico, se ve en el espectro IR n.º 3 que la banda que en el n.º 2 aparecía hacia 1.100 cm^{-1} , se desplazó a número de onda más alto (1.132 cm^{-1}). Todo lo anterior lleva a deducir que ha habido formación de $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, lo que se explica como consecuencia de una parcial destrucción del monosulfoaluminato cálcico causada por la acción del CO_2 sobre la muestra. Este resultado no se opone al obtenido por A.T. (fig. 6).

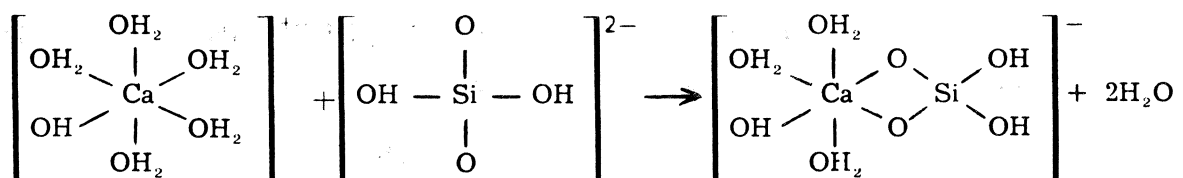
La banda más característica de la fase tobermorítica aparece desplazada a mayor frecuencia (hasta 1.025 cm^{-1}). Las características de la fase ferrítica desaparecen también. Se observan, sin embargo, bandas en 540 y 570 cm^{-1} de AlO_6 y en 1.280 cm^{-1} que atribuimos a Si-O-Al. En análisis térmico hay salida simultánea de CO_2 y de OH, a una temperatura inferior, por supuesto, que la del CO_2 procedente de carbonatos cálcicos o silicocarbonatos anhidros. La interpretación que hacemos de estos hechos es que el CO_2 , en parte, se incluye en la red tobermorítica, con el resultado de hacer una policondensación de silicato y formación de CaCO_3 . Como hipótesis de trabajo esquematizamos este hecho de la siguiente manera:



o bien:



La unión entre el tetraedro de sílice y el Ca octaédrico se puede representar como sigue:



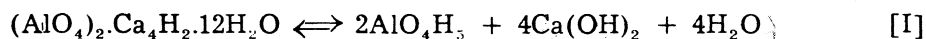
La existencia de silicoaluminatos se explica de la siguiente forma:

En el cemento hidratado hay $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (comprobado por difracción de rayos X).

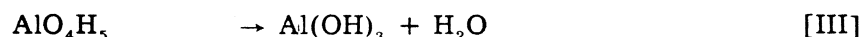
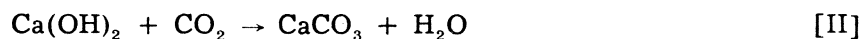
El equilibrio:



o lo que es lo mismo:



está desplazado hacia la izquierda en un medio fuertemente básico. La presencia de CO_2 disminuye la basicidad del medio sucediendo simultáneamente las reacciones siguientes:



En la combinación [I] el aluminio está tetracoordinado. Al disminuir el pH, pasa a funcionar como catión hexacoordenado.

La presencia de silicato de aluminio se refleja en IR por las bandas de absorción en 1.280, 570 y 540 cm^{-1} . El CaCO_3 de [II], por las bandas específicas de calcita.

Por difracción de rayos X tan sólo se detecta en la muestra CaCO_3 , por lo que se puede deducir que el resto de las fases del cemento son amorfas o muy pobremente cristalinas.

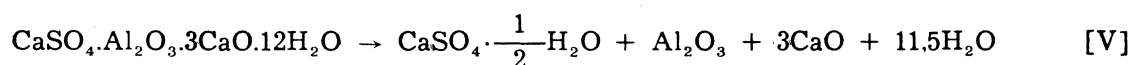
Hemos encontrado efectos similares a los aquí citados, en hormigones industriales que estuvieron largo tiempo en contacto con medios agresivos

— Tratamiento con el método salicílico-metanol.

La figura 3 da los espectros IR de las muestras tratadas con el método salicílico-metanol (Takashima).

El espectro IR de la muestra n.º 2 presenta bandas de absorción en 1.150 y 1.085 (m. f.), 790 (d), 550 (m) y 460 (f) cm^{-1} , que coinciden con mucha aproximación con las dadas por Moenke (7) para el Al_2O_3 en su variedad de "zafiro". En el espectro existen también además otras bandas características de Al-O (de Al tetracoordinado) y de yeso hemihidrato, principalmente en 602 y 660 cm^{-1} .

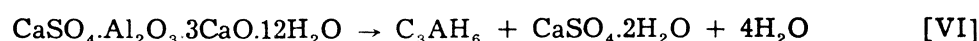
La interpretación que se da, es la de descomposición del monosulfoaluminato, según la reacción siguiente:



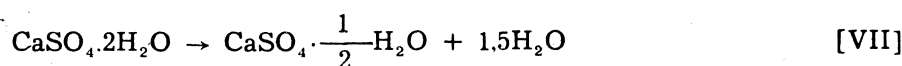
distinguiéndose en cada muestra el tipo de Al_2O_3 obtenido.

En el espectro de la muestra n.º 3 tratada con el método de Takashima (figura 3; curva n.º 3) aparecen bandas de absorción que indican la existencia de una notable cantidad de CaCO_3 (calcita) y una variedad de Al_2O_3 de transición (bandas en 1.150, 1.050 y 310 cm^{-1}).

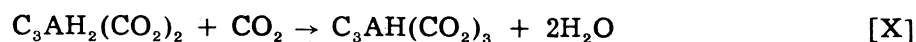
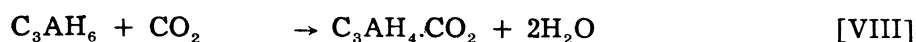
Según Henning (8) la destrucción del monosulfoaluminato cálcico puede formularse como sigue:



Nosotros hemos observado que el yeso se deshidrata según:



y que no existe C_3AH_6 en las muestras estudiadas, lo que se interpreta por la acción del CO_2 , según las secuencias siguientes:



Los compuestos resultantes de las reacciones [VIII], [IX] y [X] han sido estudiadas por los autores del presente trabajo en colaboración con F. Triviño (9), y han sido denominados por nosotros "CO₂-hidrogranates".

Por otra parte no aparecen en el espectro IR n.º 3 las bandas débiles de AlO_4 , que sí estaban en el n.º 2, lo que se interpreta de la misma manera que se hacía en las muestras no tratadas: existencia de silicoaluminatos cálcicos hidratados en la muestra n.º 2 y ausencia de éstos en la n.º 3. En el espectro de aquella se observan bandas (570, 540 cm^{-1}) características de Al en coordinación octaédrica.

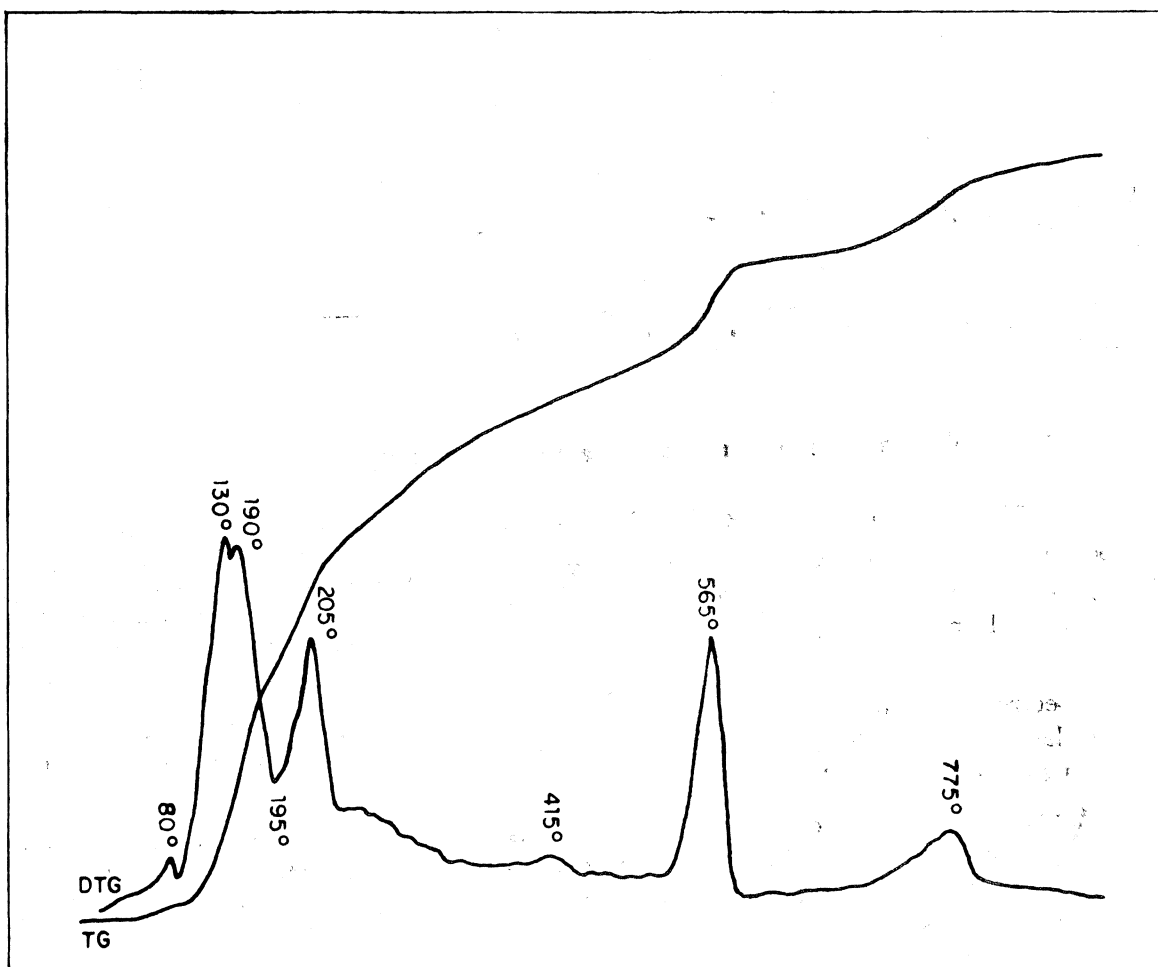


Fig. 7.—A.T. del cemento hidratado aceleradamente. Ambiente de CO_2 .

El análisis térmico de la muestra n.º 3 (fig. 8) confirma lo interpretado por espectroscopía IR.

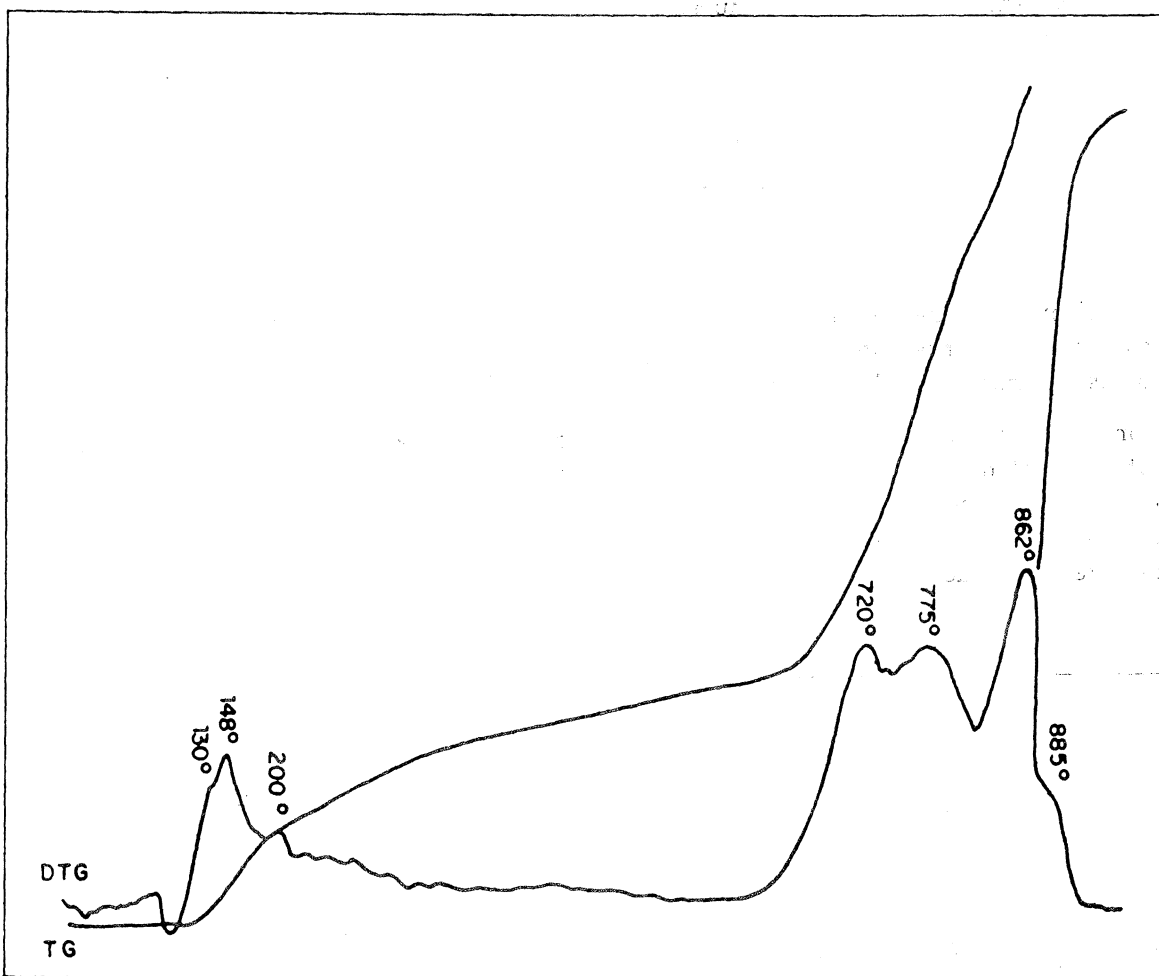


Fig. 8.—A.T. del cemento hidratado aceleradamente. Ambiente de CO_2 y posteriormente mantenido en ambiente saturado de CO_2 .

3.2. Cemento hidratado aceleradamente en ambiente de CO_2

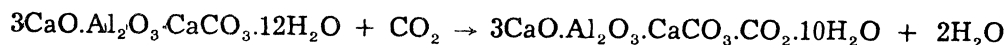
El espectro n.º 1' (figura 2) corresponde a la muestra del cemento hidratado normalmente.

El espectro n.º 2', que corresponde a la muestra hidratada aceleradamente en ambiente de CO_2 , presenta un gran parecido con el estudiado en el 3.1. La diferencia más notable estriba en la mayor intensidad de las bandas de carboaluminatos en el espectro de la muestra 2'.

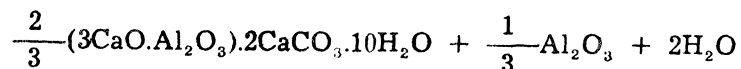
En el espectro n.º 3' hay (respecto al n.º 3) pequeñas, pero importantes diferencias: no aparecen las bandas débiles asignadas a AlO_6 y Si-O-Al. La banda característica de la tobermorita está en 1.025 cm^{-1} .

La interpretación de estas diferencias podría ser la siguiente: En la muestra 3 (ambiente N_2) hay sulfoaluminatos cálcicos y aluminato tetracálcico hidratado y su carbonatación transcurre según el proceso [VI]-[XI], mientras que en la 3' (ambiente de CO_2) lo hace según el proceso siguiente:

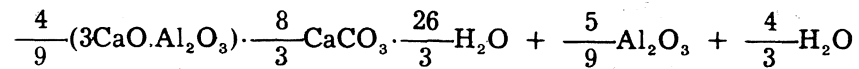
1.º Hay una sustitución de 2 de H_2O por 1CO_2 :



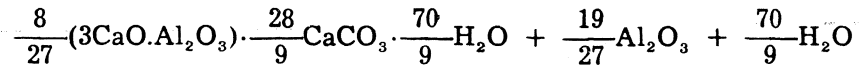
o lo que supone, al reaccionar estequiométricamente el CO_2 con CaO del aluminato tricálcico (que por otra parte, permanece en la relación $3\text{CaO}/1\text{Al}_2\text{O}_3$):



2.º Se sustituyen $\frac{2}{3}\text{CO}_2$ por $\frac{4}{3}$ de H_2O , por lo que, una vez supuesta la reacción del CO_2 con CaO y la liberación de Al_2O_3 , queda:



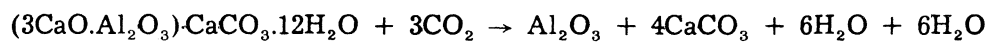
3.º La siguiente reacción quedaría:



En definitiva, los coeficientes dan sendas sucesiones, de límites:

Para el del $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 = 0$	Para el del $\text{H}_2\text{O} = 6$
Para el del $\text{CaCO}_3 = 4$	Para el del $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$

Es decir, el resultado final será:



De alguna forma existen 6 moles de agua de distinta naturaleza a los otros restantes 6 moles.

— Tratamiento con el método salicílico-metanol.

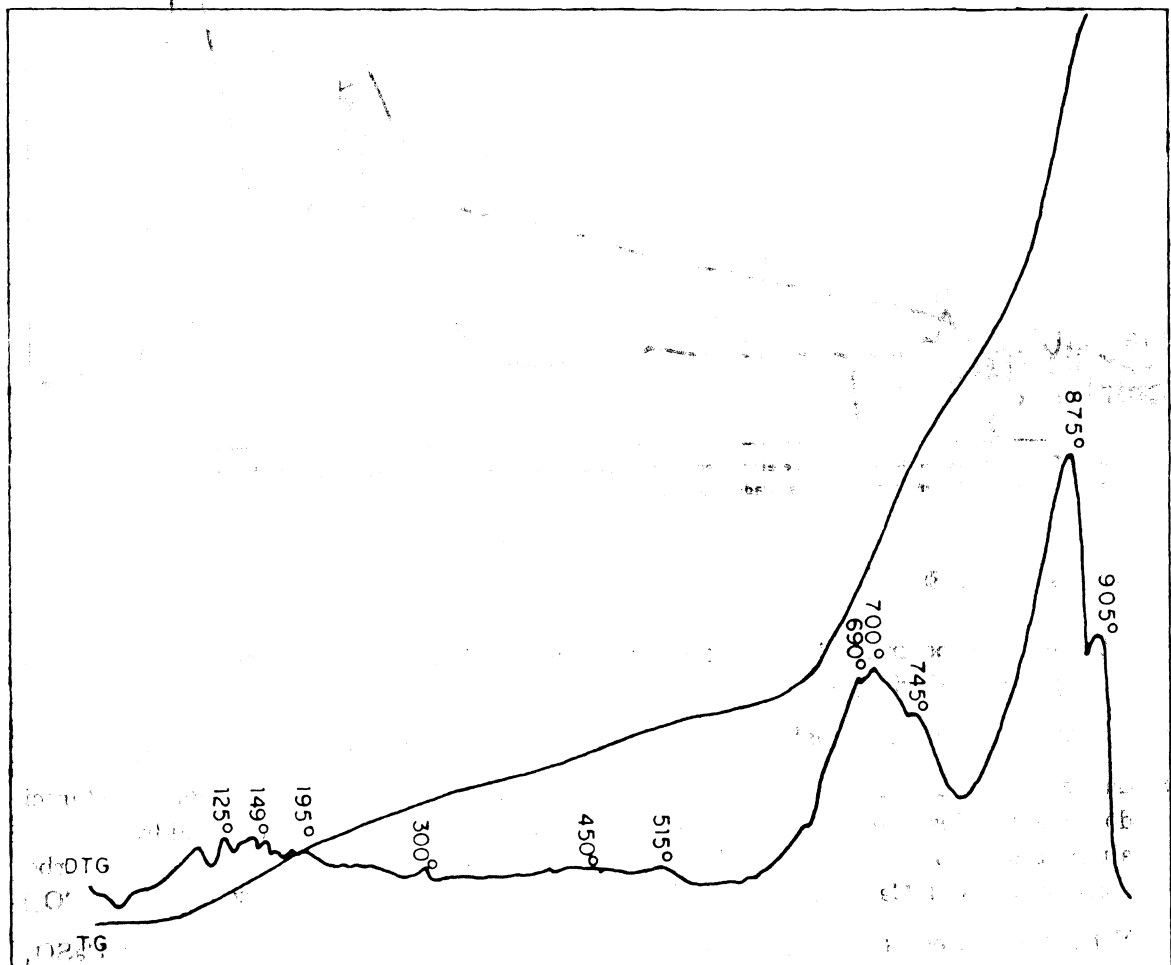


Fig. 9.—A.T. del cemento hidratado aceleradamente y tratado con el método «Takashima». Ambiente de N_2 y posteriormente mantenido en ambiente saturado de CO_2 .

En la figura 4 se dan los espectros IR de las muestras inicialmente carbonatadas y tratadas con el método de Takashima. La muestra 2' presenta un espectro similar a la 2, ya estudiada.

El espectro IR correspondiente a la muestra 3' se diferencia de la muestra 3 tan sólo por una mayor absorción de las bandas características de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ producido según la reacción [VII] de 3.1. La figura 10 presenta el correspondiente termograma.

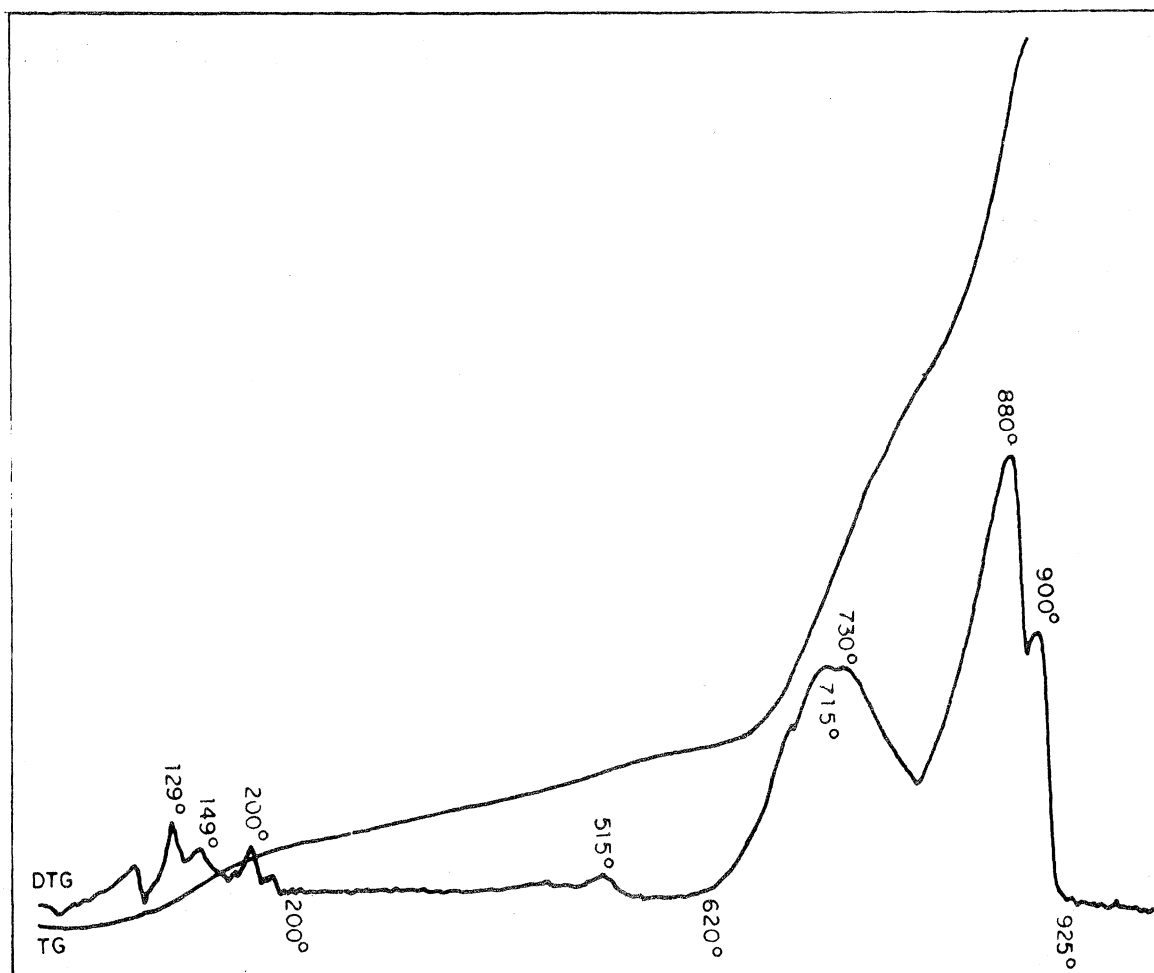


Fig. 10.—A.T. del cemento hidratado aceleradamente y tratado con el método «Takashima». Ambiente de CO_2 y posteriormente mantenido en ambiente saturado de CO_2 .

4. CONCLUSIONES

A partir de los espectros IR de los cementos portland hidratados aceleradamente durante 3 días se puede deducir que:

- 1) La ettringita se ha transformado en monosulfoaluminato tetracálcico hidratado.
- 2) La acción de un ambiente saturado de CO_2 sobre el cemento hidratado y endurecido hace que los sulfoaluminatos se transformen en sulfato cálcico dihidrato y en aluminato tricálcico cúbico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Este se convierte después en “carbohidrogranates” ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CO}_2$ y/o $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CO}_2$).

Y finalmente, éstos dan lugar a Al_2O_3 (“zafiro”), CaCO_3 (calcita) y H_2O . El $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pasa entretanto a $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

- 3) El CO_2 inicialmente existente en el agua de amasado y en el cemento anhidro (“meteorizado”) impide la formación de silicoaluminatos cálcicos. Se ha demostrado que este comportamiento se debe a la formación previa de carboaluminatos y carbosilicatos cálcicos.
- 4) El CO_2 ejerce acción polimerizante sobre las fases hidratadas del cemento. La acción sobre la tobermorita y los aluminatos cálcicos hidratados es gradual.

BIBLIOGRAFIA

- (1) VAZQUEZ, T. y GASPAS, D.: Materiales de Construcción, n.º 161, enero-febrero-marzo (1976).
- (2) VAZQUEZ, T. y GASPAS, D.: Materiales de Construcción, n.º 162,, abril-mayo-junio (1976).
- (3) VAZQUEZ, T.: Materiales de Construcción, n.º 163, julio-agosto-septiembre (1976).
- (4) VAZQUEZ, T., CALLEJA, J. y TRIVIÑO, F.: Materiales de Construcción, n.º 164, junio-agosto-septiembre (1976).
- (5) SAGRERA, J. L.: Materiales de Construcción, n.º 145, enero-febrero-marzo (1972).
- (6) TAKASHIMA, S y. KATO, M. P.: 33 Review of the Fifteenth General Meeting (1961).
- (7) MOENKE, H.: Mineralspektren. Akademie Verlag. Berlín (1962).
- (8) HENNING, O. y DANOWSKI, W.: Silikattechnik, 325, 17 (1966).
- (9) VAZQUEZ, T. TRIVIÑO, F. y RUIZ DE GAUNA, A.: Materiales de Construcción, núms. 157, 158 y 159 (1975).