

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

IV. Hidratación del cemento con distintas proporciones de yeso y cloruro cálcico hasta 28 días

T. VAZQUEZ, J. CALLEJA y F. TRIVIÑO
IETcc

RESUMEN

Se estudia, a través de los espectros de absorción IR, la hidratación del cemento portland hasta 28 días, considerando como variables su contenido de yeso y la dosis de cloruro cálcico añadida en el agua de amasado.

Se comprueba la idoneidad de la técnica, la cual permite observar hechos diferenciales, en función de las variables consideradas.

Se puede apreciar una acción antagónica entre el efecto retardador normal del yeso en el fraguado y en la hidratación, y el efecto acelerador del cloruro cálcico, a las dosis y concentraciones en que se produce.

Las acciones retardadoras, tanto del yeso como del cloruro cálcico a baja concentración (1 % respecto del cemento anhidro, o menor), se atribuyen a la formación predominante de ettringita, mientras que las acciones aceleradoras se explican por la formación preferente de monosulfo-aluminato, cloroaluminato y aluminato tricálcico hidratados.

Las conclusiones del trabajo confirman y amplían las previas de otros autores, relativas a aspectos cualitativos y cuantitativos de la influencia del yeso y del cloruro cálcico en las propiedades y en el comportamiento del cemento en la hidratación, así como referentes al mecanismo de ésta.

1. INTRODUCCION

En trabajos anteriores (1) (2) (3) se abordó el estudio por espectroscopía infrarroja (IR) de las fases sintetizadas del clínker, del propio clínker, del cemento portland anhidro y del cemento hidratado hasta una edad de 4 años.

En el presente trabajo se estudia por IR la hidratación del cemento con distintas proporciones de yeso y de cloruro cálcico hasta una edad de 28 días.

2. PARTE EXPERIMENTAL

A partir de un clinker portland industrial, cuya composición se da en la tabla I, se prepararon tres cementos con 2, 5 y 7 % de yeso, respectivamente. Con cada uno de ellos se amasaron pastas con relación agua/cemento 0,4 en las que el agua de amasado contenía cloruro cálcico disuelto, en cantidades de 0, 1 y 2 % de sal anhidra respecto del peso del cemento anhidro, en cada caso.

TABLA I
Composición % en peso del clinker

Muestra seca a 105°-110°C	
Pérdida al fuego PF	0,3
Residuo insoluble RI	0,6
Dióxido de silicio SiO ₂	23,5
Oxido de aluminio Al ₂ O ₃	5,7
Oxido férrico Fe ₂ O ₃	2,6
Oxido cálcico CaO	65,0
Oxido magnésico MgO	1,4
Trióxido de azufre SO ₃	0,0
Alcalis y resto	0,9
Total %	100,0
Cal libre	1,0

Resultaron así 9 pastas cuyo curado y conservación se hizo en cámara húmeda (HR 90-95 %) durante 1 hora y el resto del tiempo en el ambiente del laboratorio hasta edades de 3 y 28 días —18 pastas hidratadas para estudio por IR— (tabla II).

TABLA II
Pastas hidratadas

N.º	% de yeso	% de CaCl ₂	Tiempo de hidratación
1		0	3 días
2		1	3 »
3	2	2	3 »
4		0	28 días
5		1	28 »
6		2	28 »
7		0	3 días
8		1	3 »
9	5	2	3 »
10		0	28 días
11		1	28 »
12		2	28 »
13		0	3 días
14		1	3 »
15	7	2	3 »
16		0	28 días
17		1	28 »
18		2	28 »

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Para su estudio, el espectro IR se ha subdividido en las siguientes zonas, con las características reseñadas para cada una:

ZONA "A" De 300 a 500 cm^{-1} :

Vibraciones de octaedros FeO_6 y AlO_6 y deformaciones de tetraedros SiO_4 .

ZONA "B" De 500 a 560 cm^{-1} :

Vibraciones de los tipos $\nu_4\text{AlO}_4$ y $\nu_4\text{SiO}_4$ y uniones tetraedro-octaedro SiO_4 - AlO_6 .

ZONA "C" De 560 a 850 cm^{-1} :

Coordinaciones de tetraedros FeO_4 y AlO_4 y grupos SO_4^{2-} .

ZONA "D" De 850 a 1.000 cm^{-1} :

Bandas intensas de silicatos (hacia 970 cm^{-1} , la asignada a la tobermorita); absorciones débiles por vibraciones $\nu_1\text{CO}_3$ y $\nu_3\text{CO}_3$ de carbonatos.

ZONA "E" De 1.000 a 1.200 cm^{-1} :

Vibraciones $\nu_3\text{SO}_4$ de sulfatos, exclusivamente.

ZONA "F" De 1.200 a 1.500 cm^{-1} .

Absorciones de fuerte intensidad, de carbonatos.

ZONA "G" De 1.600 a 1.700 cm^{-1} :

Vibraciones de deformación H-O-H.

ZONA "H" De 3.200 a 4.000 cm^{-1} :

Vibraciones de valencia ν -OH. Bandas anchas de grupos OH asociados; bandas agudas de OH libres, por encima de 3.600 cm^{-1} .

3.1. Pastas hidratadas 1, 2 y 3

Los espectros IR correspondientes son los 1, 2 y 3, respectivamente, de la figura 1. En ellos se observa lo siguiente:

- En la zona "A", semejanza entre los 1 y 3 y notables diferencias en el 2.
- En la zona "B" no se aprecian diferencias entre los tres.
- En la zona "C", aun siendo de absorciones muy débiles, se aprecia algo parecido a lo señalado en a).
- En la zona "D" tampoco se aprecian diferencias notables entre los tres espectros.
- En la zona "E" la absorción es muy pobre, por el hecho de contener poco yeso (2 %) los cementos anhidros. No obstante, como en a) y en c), se observa una ligera diferencia del espectro 2 con respecto a los 1 y 3.

- f) En la zona "F" sucede algo parecido: el espectro 2 presenta la banda de 1.420 cm^{-1} ligeramente más intensa que la de 1.480 cm^{-1} ; en los espectros 1 y 3 sucede lo contrario.
- g) En la zona "G" la banda del espectro 2 aparece ligeramente desplazada hacia mayores frecuencias que en los espectros 1 y 3.
- h) En la zona "H" las absorciones son similares en los tres espectros.

En definitiva el espectro 2 de la pasta 2, con 1 % de cloruro cálcico, parece diferir algo de los 1 y 3, de pastas con 0 y con 2 % de dicha sal, respectivamente, en particular por lo que se refiere a las zonas "A", "C", "E", "F" y "G". Otra diferencia del espectro 2 respecto de los 1 y 3 es que en el 2 existe una pequeña banda de absorción del yeso a 660 cm^{-1} , así como inflexiones en la región de 1.140 cm^{-1} , características de yeso no combinado. Por otra parte, las diferencias del espectro 2 parecen corresponder a un menor desarrollo de los productos de la hidratación a 3 días, atribuible a un retraso de la misma producido por la presencia del cloruro cálcico en dosis de 1 % con respecto al peso del cemento anhidro. En cambio, el mayor desarrollo de dichos productos que, según la hipótesis sustentada correspondería al espectro 3 de la pasta con 2 % de cloruro cálcico, indicaría una aceleración de la hidratación producida por dicha dosis de sal. El espectro 1, correspondiente a la pasta hidratada en ausencia de cloruro cálcico, se halla en una situación intermedia de fraguado e hidratación normales, sin aceleración ni retardo.

3.2. Pastas hidratadas 4, 5 y 6

Los respectivos espectros IR son los 4, 5 y 6 de la figura 1. En ellos se observa lo que sigue:

- a) En la zona "A" se repite de forma más destacada si cabe, lo señalado en 3.1. a).
- b) En la zona "B" —banda a 525 cm^{-1} — no se aprecian diferencias sustanciales entre los tres espectros.
- c) En la zona "C" se repite también lo indicado en 3.1. c); no obstante, no se aprecia la banda de absorción del yeso a 660 cm^{-1} en el espectro 6.
- d) En la zona "D" la banda atribuida a la tobermorita está ligeramente desplazada en el espectro 6.
- e) En la zona "E" la banda hacia 1.120 cm^{-1} es análoga en las tres pastas.
- f) En la zona "F" las bandas de los carbonatos son también análogas en las tres pastas.
- g) En la zona "G" presentan más intensidad las bandas debidas al agua, en el caso de la pasta 6; y muestra menor intensidad la banda aguda de la portlandita, en el caso de la pasta 5.
- h) En la zona "H" se observan hechos análogos a los señalados en g).

En conclusión, los espectros de las pastas 5 y 6 parecen presentar diferencias entre sí, las cuales son de signo contrario con relación al aspecto que presenta el espectro 4. Esto se aprecia particularmente en las zonas "A", "C", "D", "G" y "H". Esto quiere decir que en la pasta hidratada durante 28 días se confirman los hechos observados en la de 3 días, apreciándose una hidratación más avanzada que afecta ya de forma notoria a los silicatos, particularmente en el caso de la pasta 6, en la que se manifiesta claramente la acción

aceleradora del cloruro cálcico en dosis de 2 por ciento, con relación al peso del cemento anhidro. Se observa al mismo tiempo el efecto retardador de la hidratación, ejercido en la pasta 5 por el cloruro cálcico en dosis de 1 por ciento.

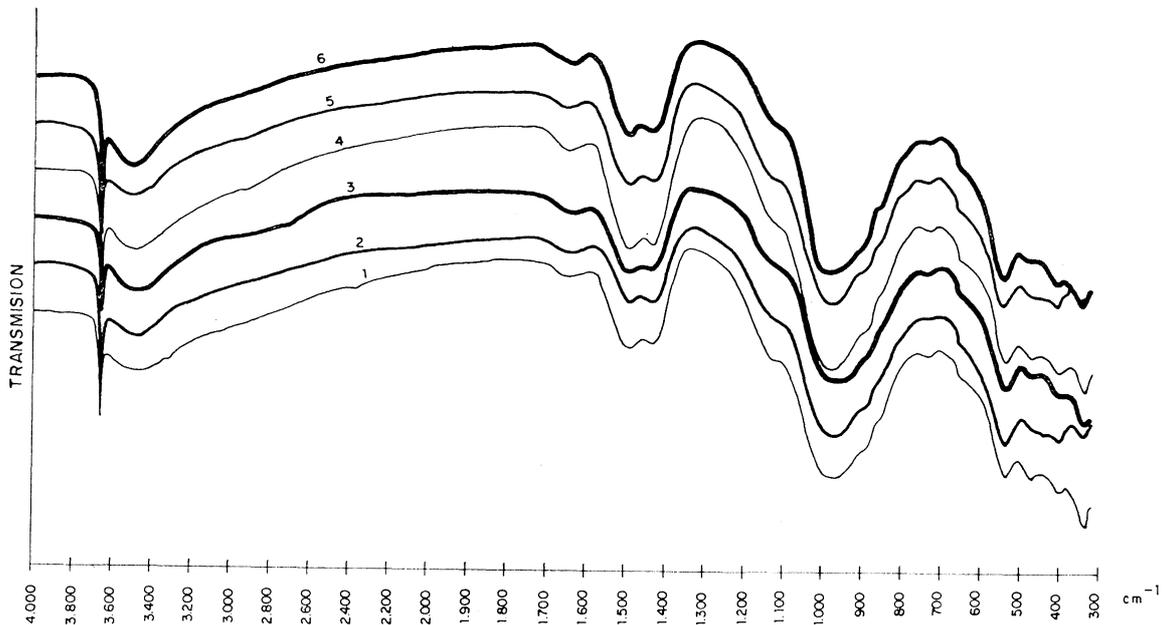


Fig. 1.—Espectros IR de cementos hidratados. 2 % de yeso.

- | | |
|--|---|
| 1. 0 % de CaCl_2 . 3 días de hidratación. | 4. 0 % de CaCl_2 . 28 días de hidratación. |
| 2. 1 % de CaCl_2 . 3 días de hidratación. | 5. 1 % de CaCl_2 . 28 días de hidratación. |
| 3. 2 % de CaCl_2 . 3 días de hidratación. | 6. 2 % de CaCl_2 . 28 días de hidratación. |

3.3. Pastas hidratadas 7, 8 y 9

Los respectivos espectros IR de estas pastas, las cuales contienen yeso en proporción mayor del doble del contenido en las 1 a 6, son los 7, 8 y 9 de la figura 2. En ellos se aprecia lo siguiente:

- En las zonas "A" y "B", correspondientes a la fase ferrítica y a los silicatos, apenas se observan diferencias: algunas ligeras en los espectros 8 y 9, respecto del 7.
- En la zona "C" se presenta una absorción débil en los espectros 7 y 8, que no aparece en el 9.
- En la zona "D" se halla ligeramente retrasada, en el espectro 8, la banda atribuible a la tobermorita.
- En la zona "E" el espectro 8 presenta asimismo un máximo de absorción atribuible a yeso aún sin combinar.
- En la zona "F" se aprecian entre el espectro 8 por una parte, y los 7 y 9 por otra, diferencias de signo contrario a las señaladas en 3.1. f).
- En las zonas "G" y "H" hay más semejanza entre los espectros 7 y 9 que entre éstos y el 8.

Los resultados parecen indicar que, aun manifestándose la acción retardadora de la hidratación en el caso de la pasta que contiene 1 % de cloruro cálcico, y la acción aceleradora en el caso de la pasta que contiene 2 % de dicha sal, tales manifestaciones son más dé-

biles que en el caso de las pastas 1 a 6, con bastante menor proporción de yeso. Esto parece poner en evidencia que el yeso se opone en cierta medida a la acción del cloruro cálcico, tratando de impedirlo y, en todo caso, atenuándola.

3.4. Pastas hidratadas 10, 11 y 12

Los espectros IR respectivos son los 10, 11 y 12 de la figura 2, y muestran lo siguiente:

- a) En las zonas "A", "B" y "C", diferencias mínimas entre ellos, salvo hacia 618 cm^{-1} , en que el espectro 10 presenta una banda débil, ausente en los otros dos.
- b) En la zona "D" la banda a $940\text{-}980\text{ cm}^{-1}$, atribuida a la tobermorita, se produce: en el espectro 10 a 962 cm^{-1} ; en el 11 a 948 cm^{-1} ; y en el 12 hacia 992 cm^{-1} .
- c) En la zona "E" difieren los tres espectros: el 10 presenta una banda neta, asignable a sulfoaluminatos complejos; el 11 presenta varias bandas muy débiles, atribuibles a yeso libre, sin combinar; y el 12 muestra la banda asignable a los sulfoaluminatos complejos poco neta, y carece de las asignables al yeso libre.
- d) En la zona "F" las diferencias de intensidad entre las bandas de mayor y menor frecuencia indican, en los tres espectros, una evolución distinta de la hidratación.
- e) En la zona "G", o más bien entre la "F" y la "G", entre 1.500 y 1.600 cm^{-1} , la banda de deformación del agua se presenta desplazada hacia mayor frecuencia en el espectro 10, y hacia menor frecuencia en el espectro 12, en relación con su posición en el espectro 11.
- f) En la zona "H" de vibraciones de valencia de grupos OH de puentes de hidrógeno (entre 3.200 y 3.600 cm^{-1}), se aprecian diferencias entre los tres espectros en cuanto a la anchura y a la posición de la banda, la cual se presenta hacia 3.468 cm^{-1} en el 11; y hacia 3.510 cm^{-1} en el 12. Asimismo, la banda aguda atribuible al OH del hidróxido cálcico es más intensa en el espectro 10 y menos intensa en los espectros 11 y 12, por este orden.

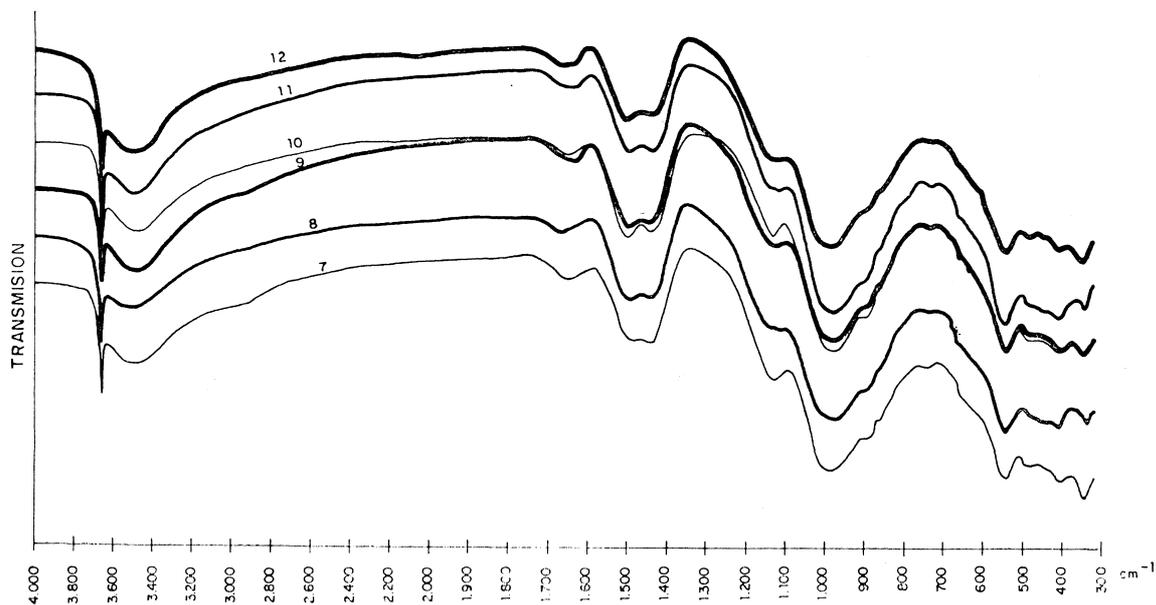


Fig. 2.—Espectros IR de cementos hidratados. 5 % de yeso.

- | | | | |
|-----------------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 7. 0 % de CaCl_2 . | 3 días de hidratación. | 10. 0 % de CaCl_2 . | 28 días de hidratación. |
| 8. 1 % de CaCl_2 . | 3 días de hidratación. | 11. 1 % de CaCl_2 . | 28 días de hidratación. |
| 9. 2 % de CaCl_2 . | 3 días de hidratación. | 12. 2 % de CaCl_2 . | 28 días de hidratación. |

Esto parece indicar que sigue existiendo una interdependencia entre la acción retardadora del yeso y la aceleradora del cloruro cálcico, a partir de cierta proporción o concentración de éste en la hidratación de las pastas de cemento.

3.5. Pastas hidratadas 13, 14 y 15

Estas pastas, las de mayor contenido de yeso en sus cementos anhidros —tres veces y media mayor que el de las pastas 1 a 6 y alrededor de vez y media mayor que el de las pastas 7 a 12—, dan, respectivamente, los espectros IR 13, 14 y 15 de la figura 3, en los que se puede apreciar lo siguiente:

- a) En la zona “A” no se detectan diferencias entre los tres.
- b) En la zona “B” se observa, aunque de forma poco apreciable, menor intensidad en el espectro 13, en relación con los otros dos.
- c) En la zona “C” tampoco existen diferencias apreciables. Si acaso, la banda de absorción hacia 740 cm^{-1} , atribuible al aluminato tricálcico, y que presenta muy poca intensidad, parece ser mayor en el espectro 14 y menor en el 15.
- d) En la zona “D” la banda característica de la tobermorita es distinta en los tres espectros, y más neta en el 13.
- e) En la zona “E” los tres espectros presentan mayores diferencias: en el 13 todo el sulfato cálcico parece estar en forma de sulfoaluminato; en el 14 hay varias bandas que parecen indicar la presencia de yeso sin combinar; y el 15 es intermedio entre los otros dos.
- f) En la zona “F” se presenta una mayor similitud entre los espectros 13 y 15.
- g) En la zona “G” la banda es distinta en los tres espectros: en el 13 es más intensa y con el máximo de absorción situado hacia frecuencia más baja; en el 14 es más débil y desplazada hacia frecuencia más alta; en el 15 la situación e intensidad son intermedias.
- h) En la zona “H” el espectro 14 presenta menor intensidad que los otros dos y de forma distinta, pareciendo indicar una absorción continua. El espectro 13 muestra dos máximos bien marcados, a 3.430 cm^{-1} y a 3.520 cm^{-1} , posiblemente correspondientes a dos formas distintas de unión del agua; el segundo tal vez sea asignable a las doce moléculas de agua de hidratación del monocarboaluminato hidratado.

El espectro 15 es comparable al 13 en cuanto a intensidades y a frecuencias de bandas, aunque con máximos de absorción menos marcados. La banda del hidróxido cálcico es de parecida intensidad en los tres espectros.

Todo esto se puede interpretar desde el mismo punto de vista expuesto en 3.3. y confirmado en 3.4., en cuanto a acciones opuestas por parte del yeso y del cloruro cálcico. En este caso, en que la proporción de yeso es aun mayor, sigue patente el efecto retardador de la pasta con 1 % de cloruro cálcico, pero no es muy evidente la acción aceleradora de dicha sal en dosis del 2 %. La hidratación normal en ausencia de cloruro cálcico se observa en la pasta 13 —zona “D” tobermorítica— y aparece distinta de la de las otras dos pastas, 14 y 15. Por lo que respecta a las demás fases hidratadas, los espectros —y las pastas— 13 y 15 son semejantes; no obstante, las diferencias de absorción en la zona “C” ($700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) hace sospechar una alteración de los aluminatos, posiblemente debida a su combinación preferente con el cloruro cálcico en dosis de 2 %, en este caso de fuerte proporción de yeso.

3.6. Pastas hidratadas 16, 17 y 18

Les corresponden los espectros 16, 17 y 18, respectivamente, de la figura 3, en los que se puede observar lo que sigue:

- a) En la zona "A" se aprecia una ligera diferencia en la región $400-450\text{ cm}^{-1}$ entre el espectro 16 y los otros dos, la cual no se observa en las pastas hidratadas a 3 días; parece afectar a la fase ferrítica.
- b) En la zona "B" la intensidad de la banda a 625 cm^{-1} está notablemente disminuida en el espectro 16 con respecto al 17, y en éste con respecto al 18.
- c) En la zona "C" —aluminatos— la absorción entre $700-800\text{ cm}^{-1}$ es mínima y se presenta a mayor frecuencia, en los tres espectros, con relación a los espectros 13, 14 y 15 en los que se apreciaban diferencias entre ellos.
- d) En la zona "D" —tobermorita— la banda de absorción aparece ya con un desarrollo prácticamente normal, y con mayor anchura en los espectros 17 y 18 que en el 16.
- e) En la zona "E" —sulfatos y/o sulfoaluminatos— no se aprecian diferencias sustanciales entre los tres espectros.
- f) En la zona "F" —carbonatos— la banda doble presenta una evolución similar en los tres espectros.
- g) En la zona "G" —deformación del agua— la banda de absorción, pese a su difícil localización, dada su anchura, se manifiesta a mayor frecuencia y con menor intensidad en el espectro 16; a menor frecuencia en el 17; y con mayor intensidad y a frecuencia intermedia que en ellos en el 18.
- h) En la zona "H" —vibración de valencia OH del agua, región de 3.400 cm^{-1} —, las bandas de absorción de los espectros 16 y 17 son semejantes a las del 13 y 14, respectivamente; en el espectro 18 muestran un aumento de intensidad considerable, y a menor frecuencia, en relación con las del espectro 15. La banda aguda del hidróxido cálcico presenta una absorción menor en los espectros 16 y 18, y ligeramente mayor en el 17, con relación a los espectros 13 y 15, y 14 respectivamente.

Todo ello, en su conjunto, puede indicar lo siguiente:

La proporción de aluminatos anhidros disminuye durante la hidratación entre 3 y 28 días, intervalo en el que evolucionan hacia una coordinación tetraédrica (absorción en la región de $700\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$).

En las pastas con distinto contenido de cloruro cálcico, y durante dicho período de hidratación, el agua va presentando diferentes tipos de unión, de tal manera que, en el caso de las que contienen 1 % de cloruro cálcico, ésta se halla en un estadio mucho más atrasado de su proceso evolutivo, mientras que en las que contienen 2 % de dicha sal su grado de evolución es mucho más avanzado.

El cloruro cálcico afecta a la fase ferrítica, influyendo más decisivamente en la coordinación octaédrica del hierro, al dar compuestos del tipo $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Al mismo tiempo, el cloruro cálcico parece inhibir la polimerización de grupos SiO_4 (la cual rebajaría la intensidad de la banda a 525 cm^{-1}), hecho paralelo al de una menor cristalinidad en el caso de las pastas que no contienen cloruro cálcico.

Por supuesto, se confirma una vez más el antagonismo de las acciones del yeso y del cloruro cálcico en la hidratación.

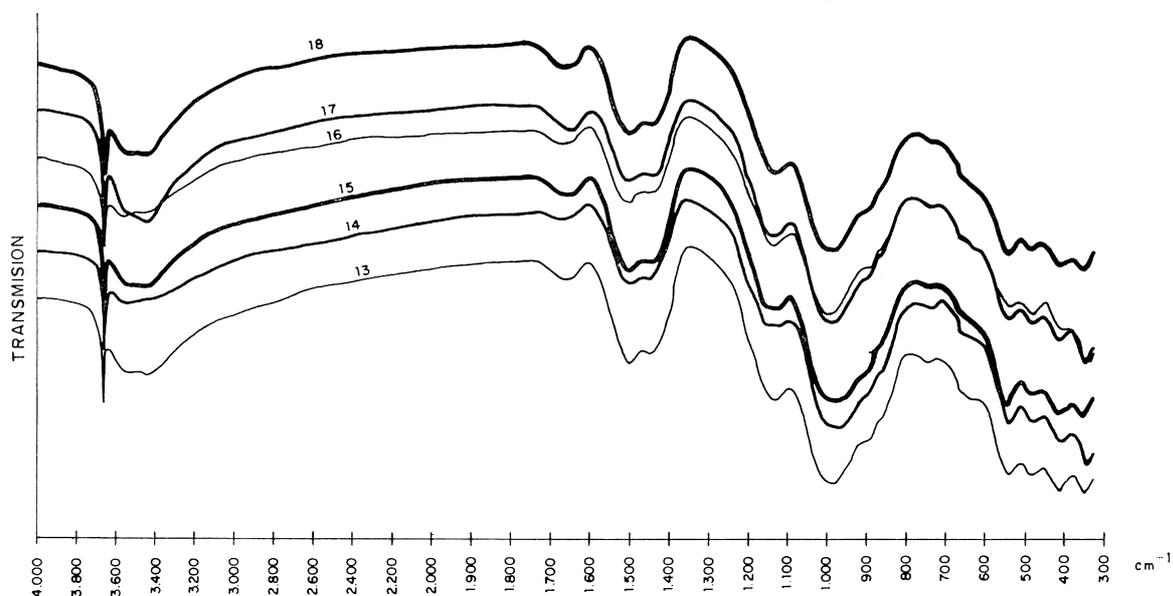


Fig. 3.—Espectros IR de cementos hidratados. 7 % de yeso.

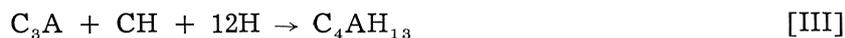
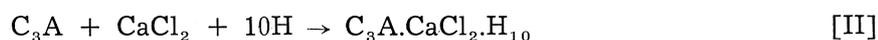
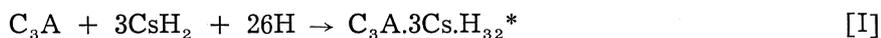
- | | |
|---|--|
| 13. 0 % de CaCl ₂ . 3 días de hidratación. | 16. 0 % de CaCl ₂ . 28 días de hidratación. |
| 14. 1 % de CaCl ₂ . 3 días de hidratación. | 17. 1 % de CaCl ₂ . 28 días de hidratación. |
| 15. 2 % de CaCl ₂ . 3 días de hidratación. | 18. 2 % de CaCl ₂ . 28 días de hidratación. |

4. INTERPRETACION FINAL DE LOS RESULTADOS

La evolución de la hidratación de pastas de cemento de un mismo clínker con diferentes contenidos de yeso y amasados con disoluciones de cloruro cálcico de distinta concentración, estudiada a través de los espectros de absorción IR de las mismas, pone de relieve la existencia de una interdependencia entre las acciones del yeso y del cloruro cálcico.

Esta interdependencia se manifiesta en el sentido de que, en función de las respectivas proporciones de ambas sales formadoras de complejos con el aluminato tricálcico, las acciones de éstas, retardadora la del yeso y aceleradora (a partir de ciertas dosis) la del cloruro cálcico, se ponen en evidencia en distinta medida, dando lugar a la formación, en proporciones diferentes de sulfoaluminatos cálcicos hidratados (trisulfoaluminato —ettringita— y monosulfoaluminato) y de cloroaluminato cálcico hidratado (véase 3.4.).

Esta interpretación parece estar en cierto modo de acuerdo con la de TENOUTASSE (4), a la que, en parte, sirve de apoyo, según la cual en el sistema $C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + CaCl_2$ estudiado por microcalorimetría se producen *sucesivamente* las siguientes reacciones:



* C = CaO; A = Al₂O₃; H = H₂O.
Cs = CaO.SO₃ = CaSO₄.

La reacción [I] tiene lugar hasta agotamiento del yeso.

Es difícil admitir la reacción [III] que requiere cal en exceso, la cual no figura en el sistema de referencia, en el que no podría provenir sino de una hidrólisis —e hidratación— previa del propio C_3A , cosa asimismo difícil, ya que el C_4AH_{13} tiene un mol más de cal que el C_3A , por cada mol de alúmina. Por otra parte, TENOUTASSE no señala la presencia de otro aluminato hidratado que el C_4AH_{13} , aparte de los sulfoaluminatos y del cloroaluminato*.

Según esto, otra alternativa ya en el caso del cemento portland, podría ser el transcurso, más o menos *simultáneo*, de los procesos siguientes:



que transcurre con gran rapidez;



que transcurre con gran lentitud mientras progresa [I], y con rapidez —aunque decreciente— una vez que [I] ha concluido.



Este proceso no tiene lugar hasta la conclusión de [II], pero después transcurre con rapidez.

En el caso del cemento portland sí podría tener lugar el proceso (IV) anterior, pues la cal necesaria puede provenir de la propia cal libre del cemento y/o de la cal de hidrólisis de los silicatos, y particularmente del C_3S . Este proceso transcurriría rápidamente.

Pero sin necesidad de tales hipótesis, en el caso del cemento, y más aún en el sistema $C_3A - Cs - CaCl_2 - H$, podría tener lugar la transformación:



Este proceso sería lento.

En el caso del cemento podría tener lugar también la transformación paralela:



Este proceso sería asimismo lento.

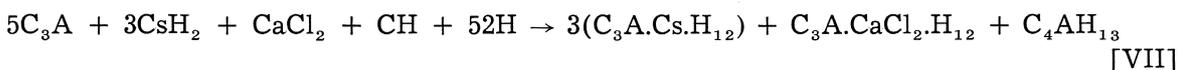
Las cantidades y, sobre todo, las proporciones relativas de aluminato tricálcico y de yeso en el cemento anhidro, y de cloruro cálcico en la pasta, determinarán la mayor o menor simultaneidad y superposición de los procesos, así como la mayor o menor velocidad con que transcurren.

* También se podría suponer la formación de C_3AH_6 cúbico, en lugar de C_4AH_{13} hexagonal, según el proceso:

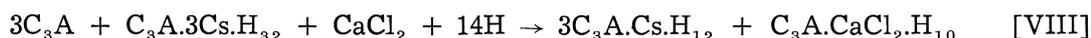


el cual no requiere cal adicional.

En definitiva, la suma de los procesos [I] a [V] llevaría, de una forma y/o de otra, al estado final de la disolución sólida de hidratos hexagonales.



Ahora bien, se explicaría así la acción retardadora del yeso debida a la formación de ettringita [I] que recubre y protege al C_3A de la hidratación directa e inmediata, pero no quedaría clara la acción aceleradora del cloruro cálcico tan sólo a base del proceso [II]. A no ser que se admita como posible un nuevo proceso *simultáneo* con los anteriores, a saber:



el cual contribuiría a poner en evidencia las acciones opuestas del yeso, retardando por formación de ettringita —proceso [I]—, y la de cloruro cálcico, acelerando al destruir la ettringita y neutralizar sus efectos (transformándola en monosulfoaluminato mientras forma *simultáneamente* cloroaluminato —proceso [VIII]—), y dejar paso libre al proceso [III], activando y anticipando la formación de los productos finales de la hidratación según (VII). Esto es tanto como suponer que el cloruro cálcico ejerce una acción en cierto modo catalítica.

La interpretación precedente parece confirmar también la idea expuesta por CALLEJA (5)-(9), según la cual el óptimo de yeso de un cemento a efectos de la más perfecta regulación de su fraguado, así como de obtener de él las máximas resistencias y la mínima retracción, corresponde muy aproximadamente, a constancia de lo demás, a la cantidad precisa para transformar todo el aluminato tricálcico en monosulfoaluminato estable, posiblemente a través de una formación previa de trisulfoaluminato, menos estable.

El hecho comprobado de la disminución del contenido de hidróxido cálcico en las pastas hidratadas con mayor cantidad de cloruro cálcico (véase 3.4.), así como la acción aceleradora de éste a partir de una determinada concentración, se pueden explicar mediante el proceso [III] que sumado al [II] daría por resultado:



Este proceso, análogo al [VIII], podría dar lugar a una formación más rápida de los productos finales estables de la hidratación. Esto se puede explicar por las respectivas disociaciones del cloruro cálcico y del hidróxido cálcico, fuerte y prácticamente total la del primero:



y débil y muy incompleta la del segundo:



quedando este último equilibrio muy desplazado hacia la izquierda en presencia de cloruro cálcico, lo que contribuye a facilitar y anticipar un estado de saturación o sobresaturación de hidróxido cálcico a menor concentración en la fase líquida, condición neces-

ria para que tenga lugar el proceso [III]. Esto equivale a suponer, como en el caso anterior, que la acción aceleradora del cloruro cálcico tiene lugar por una especie de efecto catalítico, el cual activa el proceso [VII], normalmente más lento en ausencia de dicha sal.

Los resultados en cuanto al distinto y en ciertos aspectos opuesto comportamiento y evolución de las pastas hidratadas con 1 y 2 % de cloruro cálcico respecto del peso del cemento anhidro, confirman además los puestos de manifiesto por CALLEJA y colaboradores (10) trabajando en condiciones experimentales comparables, en el sentido de que el cloruro cálcico puede actuar y actúa de hecho como acelerador o como retardador del fraguado y de la hidratación, en función de su dosis; y de que la concentración que delimita una y otra de ambas acciones opuestas depende de diversos factores, y principalmente de la composición del cemento y de su contenido de yeso.

5. CONCLUSIONES

La interpretación de los espectros IR de pastas de cementos obtenidos de un mismo clínker y con distintos contenidos de yeso, amasadas con diferentes cantidades de cloruro cálcico, permite establecer las siguientes conclusiones:

- 1.^a La hidratación de pastas con 0, 1 y 2 % de cloruro cálcico respecto del peso del cemento anhidro transcurre de un modo diferente en cada caso.
- 2.^a La acción y sus efectos en cualquier caso dependen cuantitativa y aun cualitativamente del contenido de yeso de los cementos.
- 3.^a Se manifiesta un antagonismo entre la acción retardadora normal del yeso y la aceleradora del cloruro cálcico a las dosis que la producen.
- 4.^a La acción retardadora de las pequeñas dosis de cloruro cálcico, particularmente con los contenidos más altos de yeso en los cementos, es atribuible a la formación predominante de trisulfoaluminato —ettringita— en la hidratación.
- 5.^a La acción aceleradora del cloruro cálcico a dosis mayores, especialmente con los contenidos más bajos de yeso en los cementos, se puede atribuir a la formación preferente de monosulfoaluminato y de cloroaluminato en lugar de ettringita, así como a la formación más rápida del aluminato tetracálcico hidratado.
- 6.^a Las dos conclusiones precedentes, por una parte, confirman y amplían la interpretación de TENOUTASSE (4), según la cual en presencia de cloruro cálcico el trisulfoaluminato se transforma en monosulfoaluminato, después del empleo total de la sal en la formación del cloroaluminato; por otra parte, confirman los puntos de vista de CALLEJA (5), de acuerdo con los cuales las mejores condiciones y los mejores resultados del fraguado y de la hidratación de los cementos portland se logran con contenidos de yeso capaces de transformar todo el aluminato tricálcico anhidro de aquéllos en monosulfoaluminato, última y única fase final sulfatada estable.
- 7.^a Finalmente, las conclusiones 3.^a y 4.^a corroboran los hallazgos experimentales y su interpretación, de CALLEJA y colaboradores (6), según los cuales, dosis aproximadamente de 1 % o inferiores de cloruro cálcico en las pastas de cemento retrasan su fraguado e hidratación, y dosis situadas más próximamente al 2 % aceleran dichos procesos.
- 8.^a La técnica de absorción IR aplicada al estudio de la hidratación de los cementos, particularmente en concurso con otras, como la de difracción de rayos X, por ejemplo, permite apreciar ciertas particularidades del fenómeno y contribuir así al mejor conocimiento del mismo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) VAZQUEZ, T. y GASPAS, D.: *Materiales de Construcción* (IETcc), núm. 162 (1976).
- (2) VAZQUEZ, T. y GASPAS, D.: *Materiales de Construcción* (IETcc), núm. 162 (1976).
- (3) VAZQUEZ, T.: *Materiales de Construcción* (IETcc), núm. 163 (1976).
- (4) TENOUTASSE, N.: *Silicates Industrielles*, marzo 1969. Colloque CEMBUREAU sur "Les Manifestations Thermique de l'Hydratation au Cours de la Prise du Ciment". CEMBUREAU, Paris (1969).
- (5) CALLEJA, J.: "Influencia del contenido de yeso del cemento portland sobre la retracción de pastas, morteros y hormigones". III Reunión Internacional sobre Reactividad de los Sólidos, Madrid, (1956).
- (6) CALLEJA, J.: "Aumento de la producción del cemento y mejora simultánea de su calidad". *Materiales de Construcción* (IETcc), núms. 76-80 (1956).
- (7) CALLEJA, J.: "El yeso como constituyente de los conglomerantes hidráulicos". I Congreso Internacional de Obras Públicas en Terrenos Yesíferos. (IETcc), Madrid, (1963).
- (8) CALLEJA, J.: "Puntos de vista sobre el contenido de yeso de los cementos portland". *Materiales de Construcción* (IETcc), núm. 120 (1965).
- (9) CALLEJA, J.: Discusión del trabajo de P. P. BUDNIKOV y L. V. KRAVCHENKO "Cementos Expansivos". V Simposio Internacional de Química del Cemento, Tokyo, 1968.
- (10) CALLEJA, J., TOBIO, J. M., BACLE, B. y GARAY, A.: "Influence de l'addition de chlorure de calcium sur le retrait des pâtes pures de ciment portland". Colloque International RILEM sur Le Retrait des Bétons Hydrauliques (IETcc), Madrid, marzo (1968).