

Relaciones entre la carbonatación del cemento portland, el grado de cocción del clínker y algunos fenómenos expansivos en el ensayo de autoclave

A. RUIZ DE GAUNA, Dr. en Ciencias Químicas

I.E.T.c.c.

RESUMEN

En este trabajo se estudia el doble pico que aparece en la región de altas temperaturas de las curvas derivatométricas, realizadas en atmósfera de vapor de agua, de los cementos portland anhidros e hidratados y en general el efecto de la carbonatación sobre los silicatos y aluminatos presentes en los cementos portland, especialmente sobre el perfil de las curvas derivatométricas de los cementos portland anhidros e hidratados. Se recogen y examinan los cambios experimentados en el doble pico al someter los cementos a la acción de diversos tratamientos y de agentes modificantes, tales como el tiempo, el CO_2 , la hidratación normal, las hidrataciones bajo agua a ebullición, en autoclave y en suspensión acuosa con agitación, la adición de puzolana y de fuertes proporciones de SO_4Ca . Se estudia y compara, asimismo, el comportamiento al análisis térmico bajo vapor de agua y al ensayo de autoclave de algunos clínkeres y cementos que presentan el doble pico en forma acusada y poco apreciable, respectivamente.

De los resultados obtenidos se deducen conclusiones que explican los comportamientos experimentales observados. Las principales conclusiones se refieren a la interpretación de los picos que aparecen en las curvas derivatométricas o de velocidad de pérdida de peso de los cementos portland anhidros e hidratados, y a algunos aspectos de su carbonatación, a la probable existencia de un compuesto intermedio, consecuencia de la incompleta formación del silicato tricálcico y a la explicación de determinadas grandes expansiones producidas en el ensayo de autoclave.

1. ESTUDIO DE LA CARBONATACION DEL CEMENTO PORTLAND POR ANALISIS TERMICO. TECNICA EXPERIMENTAL

El estudio por análisis térmico de los componentes hidratados y carbonatados que pueden encontrarse en un cemento portland, requiere la adopción de la técnica operatoria que permita la máxima discriminación entre los distintos hidratos y carbonatos. Para la realización de este trabajo se dispuso de un Termoanalizador Mettler tipo A-1 n.º 57. Este aparato puede registrar, simultáneamente y sobre la misma muestra, la curva Termogravimétrica o de pérdida de peso (TG), Derivatométrica o de velocidad de pérdida de

peso (DTG), y de Análisis Térmico Diferencial (ATD). Tiene la posibilidad de trabajar con diversas atmósferas en la cámara de reacción, incluido el alto vacío y la atmósfera de vapor de agua.

De las posibilidades ofrecidas por el aparato disponible, se eligió, por permitir la máxima discriminación, la técnica de operar en atmósfera de vapor de agua. Una muestra de la mejora en la discriminación conseguida mediante el empleo de una atmósfera de vapor de agua, puede verse comparando las curvas 1 y 2 de la fig. 1. La curva 1 corresponde al diagrama DTG, realizado en atmósfera de argón, de un cemento portland anhidro, y la curva 2 representa el diagrama DTG del mismo cemento realizado en atmósfera de vapor de agua.

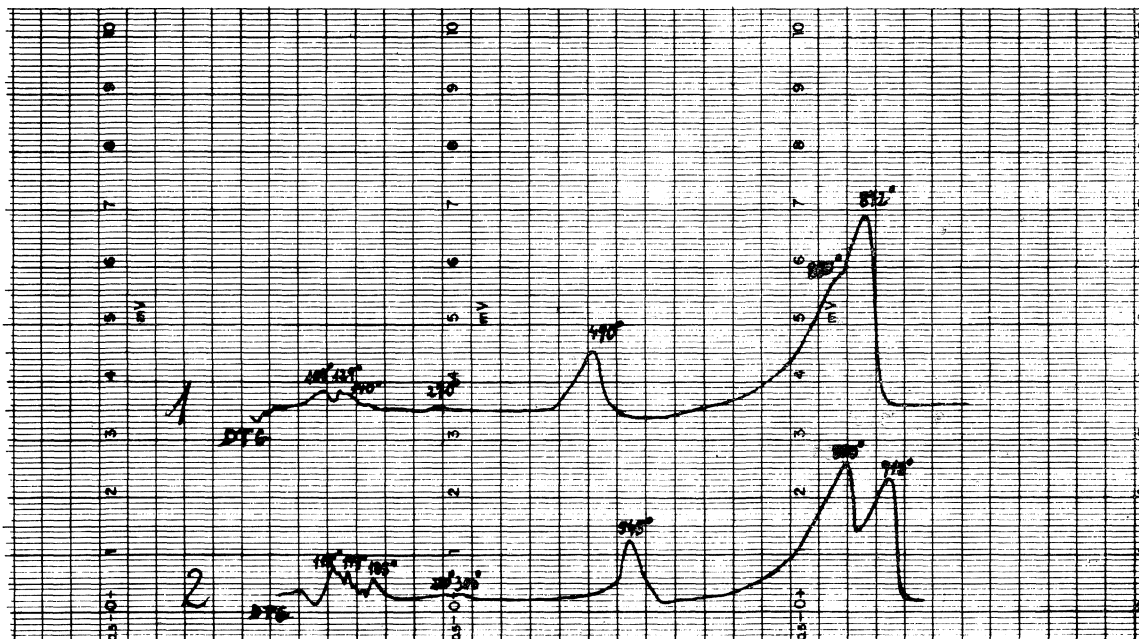


Fig. 1

El empleo de la atmósfera de vapor de agua, por otra parte ofrece dificultades para el ATD. En consecuencia se registraron exclusivamente las curvas TG y las DTG. La curva DTG, según se ha podido comprobar experimentalmente, coincide muy sensiblemente, en cuanto a los picos de descomposición de los distintos hidratos y carbonatos, con la curva ATD.

Las condiciones experimentales empleadas en los análisis térmicos realizados en este trabajo, fueron las siguientes:

Peso de la muestra	600-880 mg
Velocidad de calentamiento	4°/min
Velocidad de registro gráfico	7,62 cm/h
Sensibilidad TG	100 mg
Sensibilidad DTG	5 mg/min
Atmósfera	vapor de agua
Aire para el arrastre del vapor	6 l/h
Aire para protección de la balanza	16 l/h
Temperatura indicada por el registrador digital al conectar el sistema de calefacción del vaporizador	25°C

2. EFECTO DE LA CARBONATACION EN LOS SILICATOS CALCICOS ANHIDROS

Prácticamente todos los cementos anhidros presentan algún grado de carbonatación. El aumento de temperatura, de humedad y de superficie específica que implica la molienda del clínker, son factores que favorecen la meteorización y por tanto la carbonatación, uno de los procesos de la meteorización.

En la figura 2 pueden verse, comparativamente, las curvas DTG, en atmósfera de vapor de agua, de un clínker y de dos cementos portland anhidros con diferente grado de carbonatación. En cada una de estas tres curvas se observan dos picos en el intervalo de temperaturas que se extiende desde 670° hasta 950°C. Los dos picos son apenas perceptibles en el clínker (curva 3), mientras que en los cementos, especialmente en el cemento 1, son muy marcados. Este último corresponde a un cemento de horno vertical.

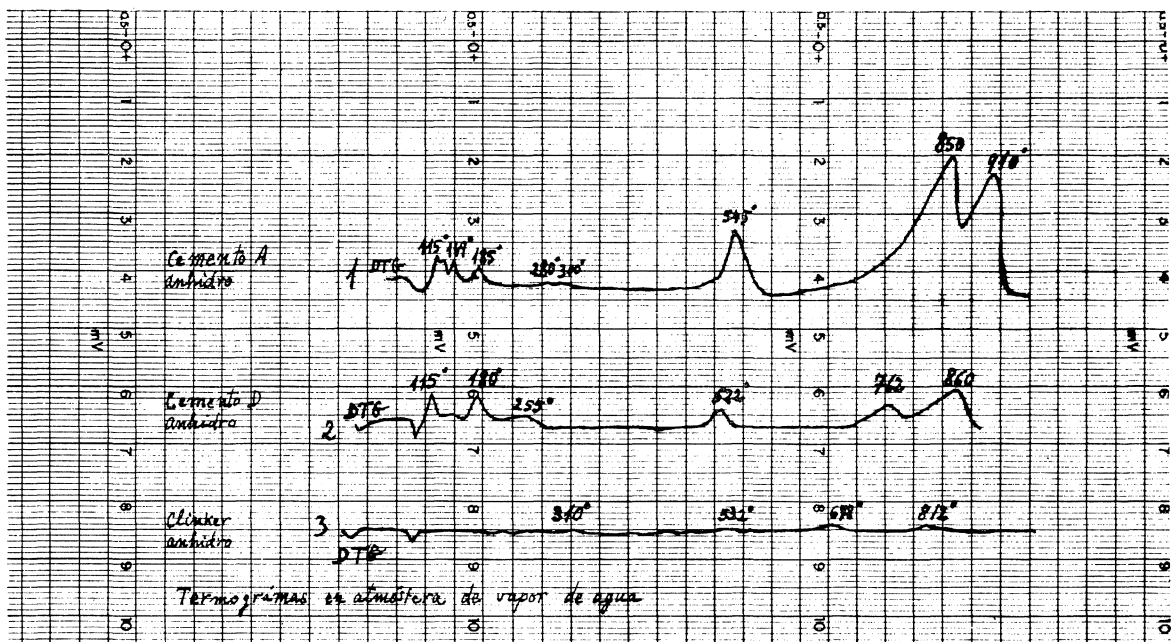


Fig. 2

Para interpretar este doble pico e identificar los componentes y los mecanismos de descomposición térmica que lo producen, es necesario tener en cuenta, por una parte, las referencias bibliográficas, y por otra, las experiencias y observaciones realizadas en este trabajo que se describirán más adelante.

2.1. Referencias bibliográficas

Los puntos 1 al 7 deben considerarse como elementos de juicio para la interpretación del doble pico de los cementos anhidros en la región de altas temperaturas.

- 1.º) Cubaud y colaboradores (1) señalan la presencia de un doble pico, en las curvas ATD de un cemento portland de cenizas volantes anhidro, a 820° y 850°C, respectivamente. El pico de más alta temperatura lo adscriben a la descarbonatación del CO_3Ca , mientras que para el de más baja temperatura sugieren la posibilidad de que sea producido por la fusión de un carbonato mixto sódico-potásico.

- 2.º La existencia de sílico-carbonatos anhidros del tipo espurrita ($2C_2S.CO_3Ca$) ha sido señalada como una etapa en la formación del clínker cuando se emplean mineralizadores como los fluoruros (2) y también como un producto de la descomposición del silicato tricálcico a alta temperatura en presencia de anhídrido carbónico (3) y (4).
- 3.º La temperatura de descarbonatación de la espurrita ($2C_2S.CO_3Ca$) es más elevada que la de descarbonatación del carbonato cálcico (calcita o aragonito) (5).
- 4.º Según V. Lach (6) en la carbonatación del cemento hidratado se produce vaterita y calcita normal (o calcita I). La vaterita en el curso del termograma se convierte, a unos $460^\circ C$, en calcita II que se descarbonata y da un pico endotérmico a $600^\circ-750^\circ C$, mientras que la calcita I se descarbonata y da el pico a $750^\circ-900^\circ C$.
- 5.º R. Kondo y colaboradores (7), refiriéndose a la carbonatación del cemento hidratado, señalan que en la carbonatación de los productos de hidratación del silicato tricálcico se produce calcita, mientras que la carbonatación de los componentes anhidros del cemento, que permanecen aún sin hidratar, se verifica más lentamente y se forma vaterita.
- 6.º Kacker y colaboradores (8) indican que la presencia de vapor de agua, aportada por la deshidratación de minerales arcillosos, disminuye en $90^\circ-130^\circ C$ la temperatura de descomposición del CO_3Ca .
- 7.º Mackenzie (9) señala la presencia de dobles picos en las curvas ATD de algunos tipos de carbonatos cálcicos, indicando como posibles causas las siguientes:
 - a) El carbonato cálcico preparado por carbonatación del $Ca(OH)_2$ muestra el pico endotérmico de descarbonatación a más baja temperatura que el carbonato cálcico original a partir del cual se preparó el $Ca(OH)_2$.
 - b) Admitir dos tipos de calcita: calcita primaria o normal y calcita secundaria que procede de la transformación del aragonito en calcita, como un paso previo antes de la descarbonatación.

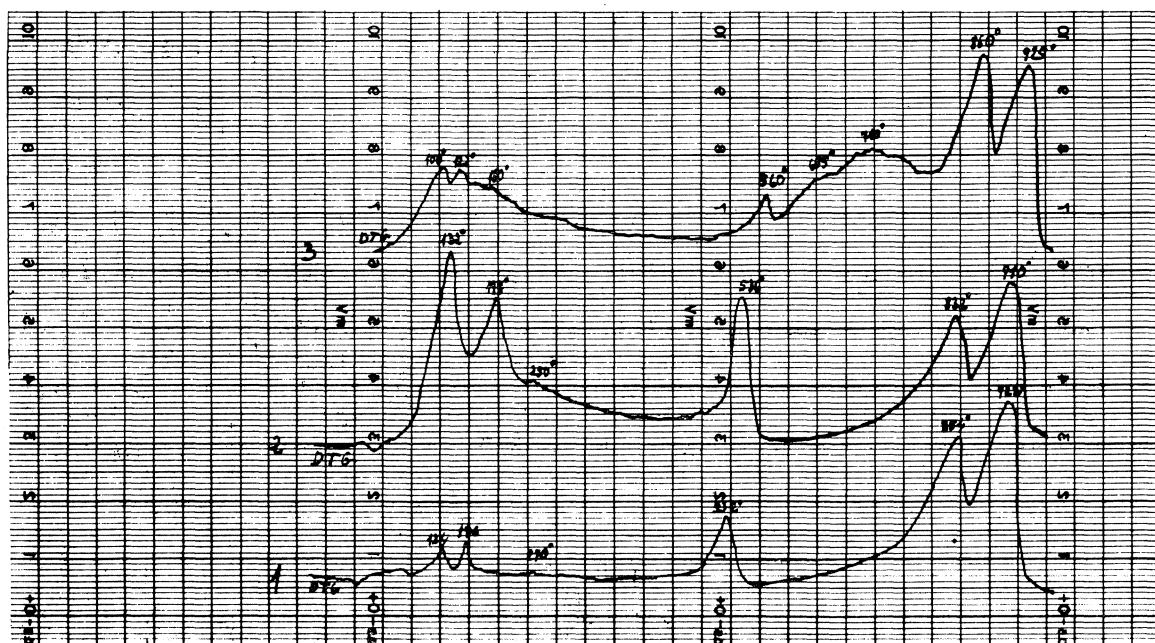


Fig. 3

2.2. Parte experimental

De los trabajos, realizados en los laboratorios del I.E.T.c.c., sobre carbonatación, meteorización y evolución con el tiempo de los cementos anhidros e hidratados, deben tenerse en cuenta, tanto para la interpretación de las curvas DTG del análisis térmico, como para comprender el mecanismo de la carbonatación y meteorización, las siguientes observaciones:

- a) El doble pico de la región de altas temperaturas que presentan los cementos anhidros, permanece prácticamente inalterado en la hidratación normal hasta edades relativamente cortas, evolucionando sólo muy ligeramente a mayores edades. La evolución implica un ligero aumento, más intenso el correspondiente al pico de más baja temperatura.

La figura 3 muestra las curvas DTG de un cemento anhidro, curva 1, y del mismo cemento hidratado a 28 días, curva 2, e hidratado a 18 meses, curva 3. De las curvas termogravimétricas (TG, no incluidas en la figura), correspondientes a 880 mg de muestra, se han deducido, como productoras de cada pico, las siguientes pérdidas de peso:

	PERDIDAS DE PESO (mg)	
	Primer pico (832°-854°C)	Segundo pico (910°-922°C)
Cemento anhidro	23,8	23,7
Cemento hidratado a 28 días	29,4	25,9
Cemento hidratado a 18 meses	35,0	29,4

- b) Si se somete el mismo cemento anhidro anterior y al que se designará por A a la acción del anhídrido carbónico en ambiente húmedo (a la temperatura ambiente y durante 8 días), la carbonatación producida conduce al aumento de ambos picos. En la figura 4 se dan las curvas 1 (DTG y TG) correspondientes al cemento anhidro original y las curvas 2 del mismo cemento sometido a la acción del anhídrido carbónico húmedo.

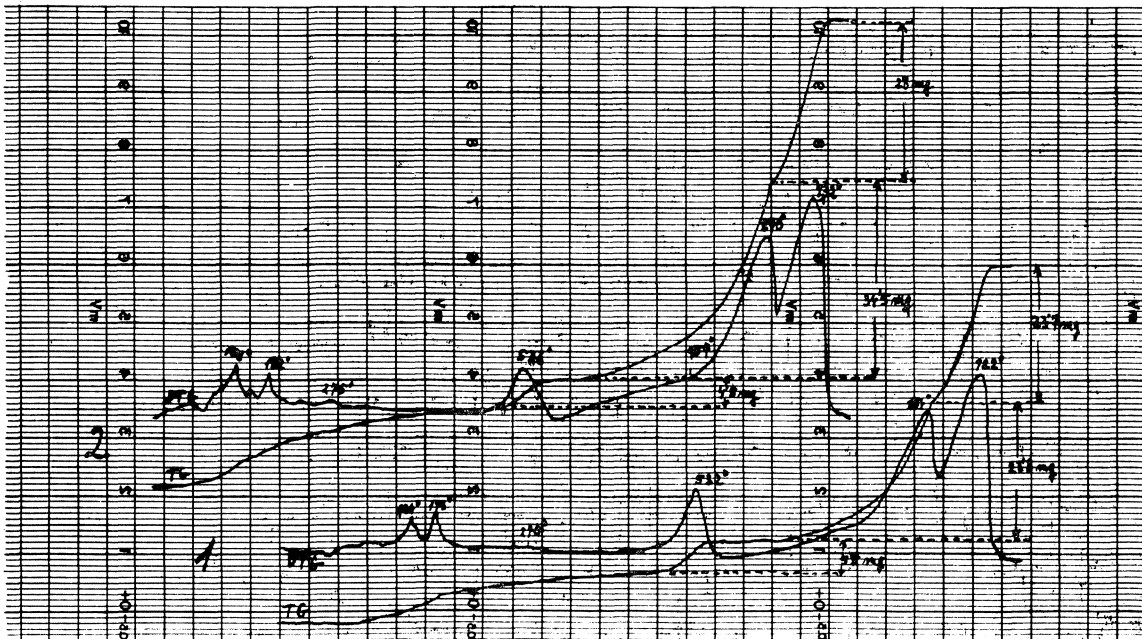


Fig. 4

De las curvas TG se deducen, para cada pico, las siguientes pérdidas de peso:

	PERDIDAS DE PESO (mg)	
	Primer pico (854°-970°C)	Segundo pico (922°-932°C)
Cemento anhidro original	23,8	23,7
Cemento anhidro carbonatado	34,5	28,0

Comparando estas pérdidas de peso del cemento anhidro carbonatado con las correspondientes al cemento hidratado a 18 meses, expresadas en el punto a), se observan que son casi idénticas, lo que parece sugerir un techo o límite estructural para la combinación de anhídrido carbónico según las estructuras o compuestos que dan lugar a cada uno de los dos picos.

De la comparación de las curvas 1 y 2 de la figura 4, se deduce también el poco efecto que el tratamiento con CO₂ húmedo ha tenido sobre el hidróxido cálcico (pico de 532°-536°C). De las curvas termogravimétricas correspondientes (pérdida de peso de 5,5 mg y 4,5 mg, respectivamente), se deduce que, por el tratamiento con CO₂ húmedo, el porcentaje de Ca(OH)₂ pasó solamente de 2,57 a 2,10.

- c) Sometiendo el cemento A a la hidratación bajo agua a ebullición durante 2 ½ horas, aumenta el primer pico y disminuye acusadamente el segundo pico, mientras que la hidratación en autoclave hace aumentar el segundo pico, o de más alta temperatura y disminuir el primero, o de más baja temperatura.

En la figura 5 se representan las curvas derivatométricas (DTG) del cemento hidratado bajo agua a ebullición* (curva 1) y en autoclave* (curvas 2 y 3).

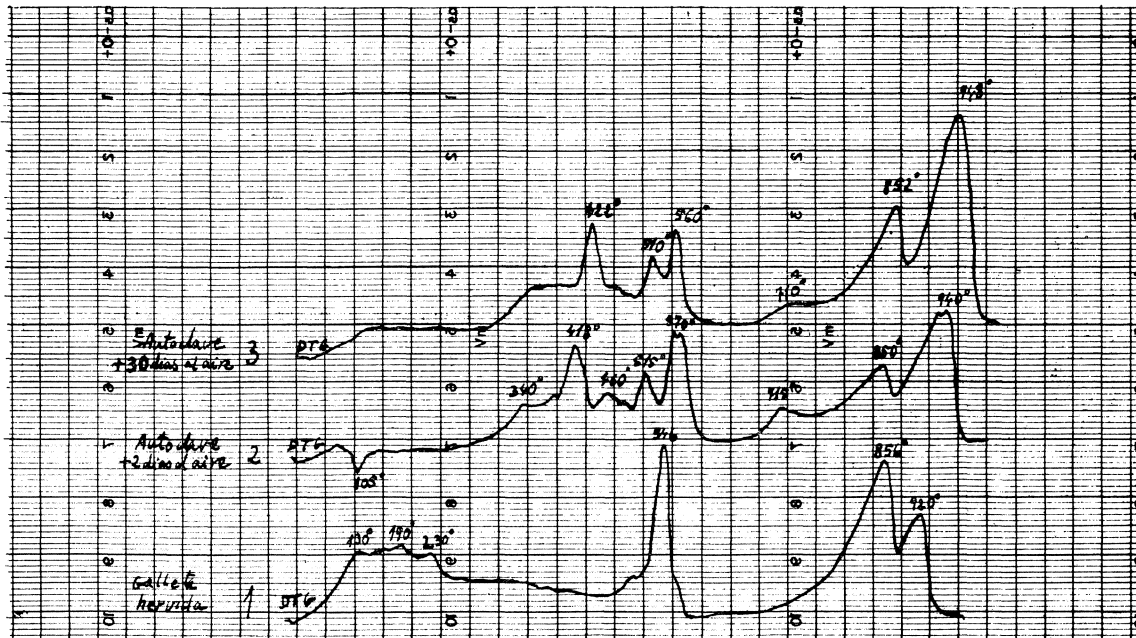


Fig. 5

* Después de permanecer 24 h a 20°C y 95 % de H. R.

De las curvas TG (no representadas en la figura 5) se deducen las siguientes pérdidas de peso:

	PERDIDA DE PESO (mg)	
	Primer pico (852°-856°C)	Segundo pico (920°-948°C)
Cemento A anhidro (figura 4-1)	23,8	23,7
Galleta hervida (figura 5-1)	37,8	15,4
Autoclave + 2 días al aire	17,5	27,5
Autoclave + 30 días al aire	23,1	34,5

Estas variaciones en los escalones de pérdida de peso de las curvas TG, se corresponden con las variaciones en las magnitudes relativas del primer y segundo pico de las curvas DTG.

- d) Si se mezcla el cemento anhidro A con 10 % de Puzolana de Canarias y se realiza el análisis térmico, se obtiene el termograma de la figura 6. En él puede observarse una notable disminución del segundo pico o de más alta temperatura.

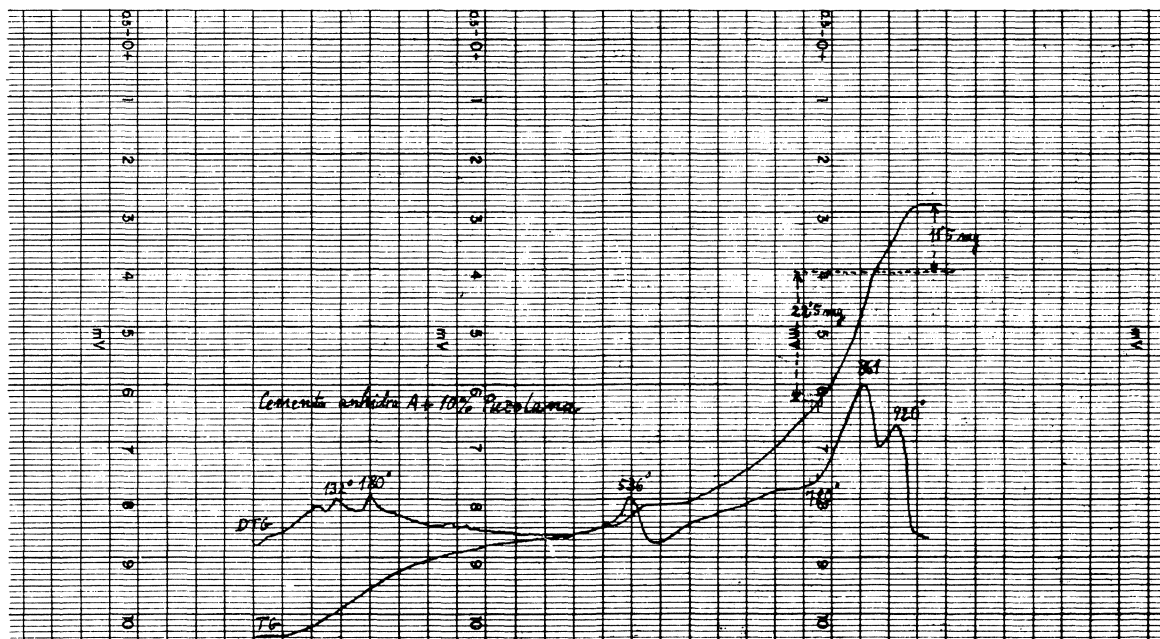


Fig. 6

Las pérdidas de peso que dieron origen a los picos primero y segundo, deducidas de las correspondientes curvas TG, fueron, para el cemento anhidro A original y para el mismo cemento con 10 % de puzolana, las siguientes:

	PERDIDAS DE PESO (mg)	
	Primer pico (854°-861°C)	Segundo pico (920°-922°C)
Cemento anhidro A (fig. 4-1)	23,8	23,7
Cemento A + 10 % puzolana (fig. 6) ...	22,5	11,5

- e) Si se hidrata aceleradamente* un cemento portland B y se efectúa el análisis térmico, se comprueba en la curva DTG que el pico de más alta temperatura disminuye notablemente hasta casi desaparecer, mientras que el pico de más baja temperatura permanece. En la figura 7 puede apreciarse esta disminución en la curva 3 comparándola con las curvas 1 y 2, correspondientes al mismo cemento, anhidro e hidratado a 3 días, respectivamente.

Esta disminución o desaparición se refiere a cortas edades de hidratación, ya que, como se verá más adelante, con el transcurso del tiempo al aire ambiente, y especialmente en presencia de CO_2 , el doble pico reaparece. [Véase el apartado f)].

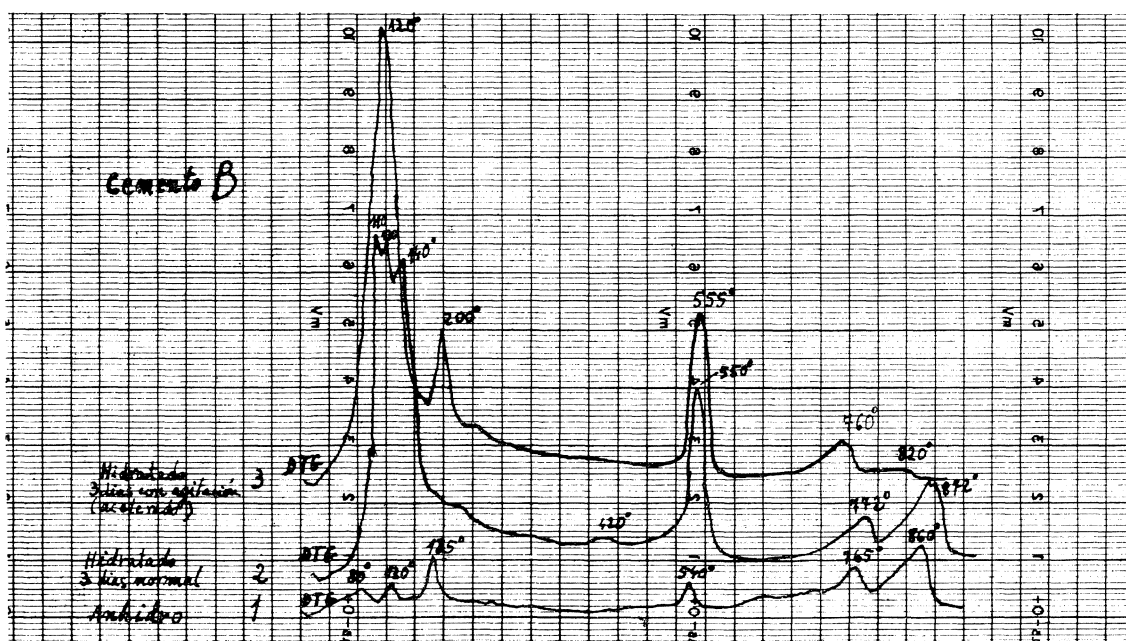


Fig. 7

- f) Amasando un cemento portland C, hidratado previamente con agitación* durante 3 días, con 50 % de yeso dihidrato y manteniéndolo en condiciones húmedas durante 2 años, según el ensayo de Le Chatelier Anstett (10), desaparece totalmente el pico de más alta temperatura y aumenta fuertemente el de más baja temperatura. En la figura 8 se aprecia el mencionado comportamiento al comparar las curvas DTG de este material y el del mismo cemento hidratado aceleradamente durante 3 días y dejado a continuación al aire ambiente durante 2 años, sin incorporación de yeso dihidrato. En este último caso se observan claramente los dos picos: el de baja y el de alta temperatura.
- g) El análisis térmico en atmósfera de anhídrido carbónico de los cementos portland produce curvas TG y DTG, como las dadas en las figuras 9 y 10. La primera corresponde a un cemento, designado por D, de buena calidad y con altas resistencias mecánicas, mientras que el cemento de la fig. 10 es de horno vertical, expansivo y con bajas resistencias mecánicas (Cemento A).

* La hidratación acelerada consistió en mezclar el cemento anhidro con el doble de su peso de agua y mantenerlo en agitación durante 3 días.

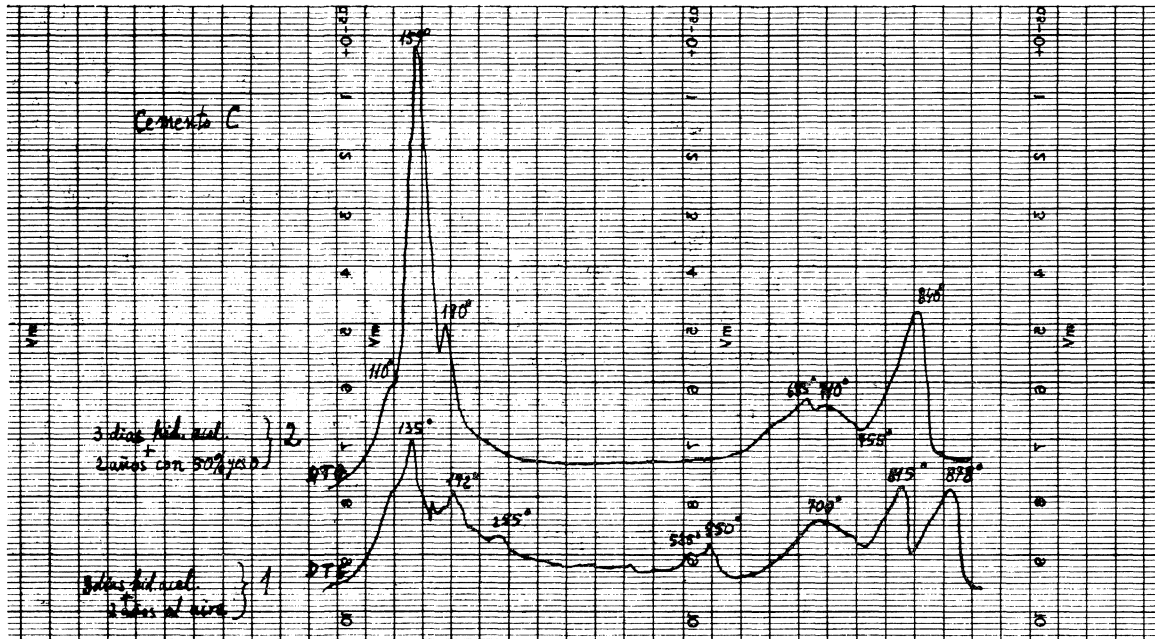
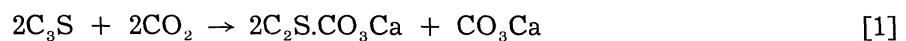


Fig. 8

Fijando la atención en la curva TG de la figura 9 se observa que a partir de unos 315°C existe un paulatino aumento de peso debido a una lenta carbonatación. Desde 550° hasta 635°C, aproximadamente, disminuye el peso, efecto que puede adscribirse a la deshidratación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De 635° hasta 685°C hay un escalón de rápido aumento de peso, que parece lógico pensar es producido por la carbonatación del CaO muy reactivo formado en la desoxhidrilación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Una vez concluida la carbonatación de esta cal, desde 685° hasta 730°C, vuelve a recuperarse el ritmo de lenta carbonatación. A 730°C la velocidad de carbonatación vuelve a aumentar grandemente hasta unos 900°C, temperatura a la cual termina la carbonatación y comienza el proceso de descarbonatación. Esta última rápida carbonatación corresponde, según Longuet (3), a la carbonatación del C_3S . Esta se realiza, según el anterior autor, de forma que se fija un mol de CO_2 por cada mol de C_3S y parece se forma espurrita ($2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CO}_3\text{Ca}$) o un compuesto con ella relacionado pero de estequiometría distinta. La formación de espurrita implica la formación simultánea de una molécula de CO_3Ca , según la reacción:



La curva TG muestra dos escalones de descarbonatación claramente diferenciados. El primero (pico DTG a 930°C), corresponde al CO_3Ca y el segundo (pico DTG a 970°C), de acuerdo con Steuerwald (5), al sílico-carbonato.

El perfil de las curvas TG y DTG de la figura 10 es análogo al de las correspondientes de la figura 9, sin embargo presentan la particularidad de que, si bien los escalones de descarbonatación de ambas figuras, son comparables en magnitud, los escalones T de carbonatación de la figura 10 son muy inferiores a los de la figura 9. De ello puede deducirse que la carbonatación del cemento D (fig. 9) se efectuó en el curso del termograma, mientras que el cemento A (fig. 10), por ser un cemento muy carbonatado de origen, apenas se carbonató durante el termograma.

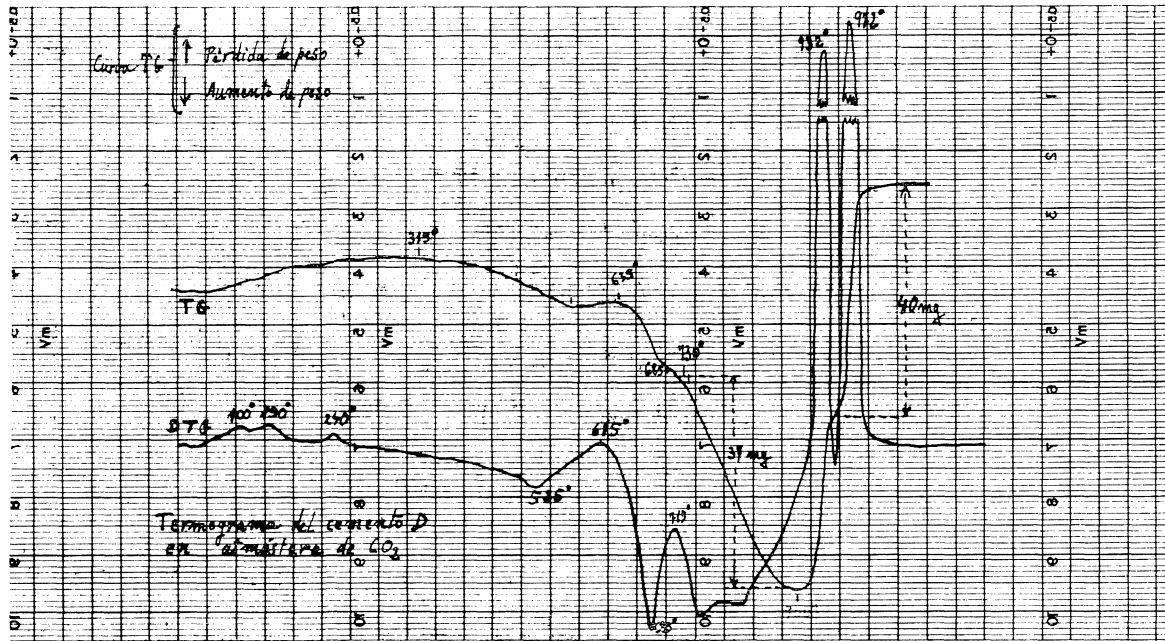


Fig. 9

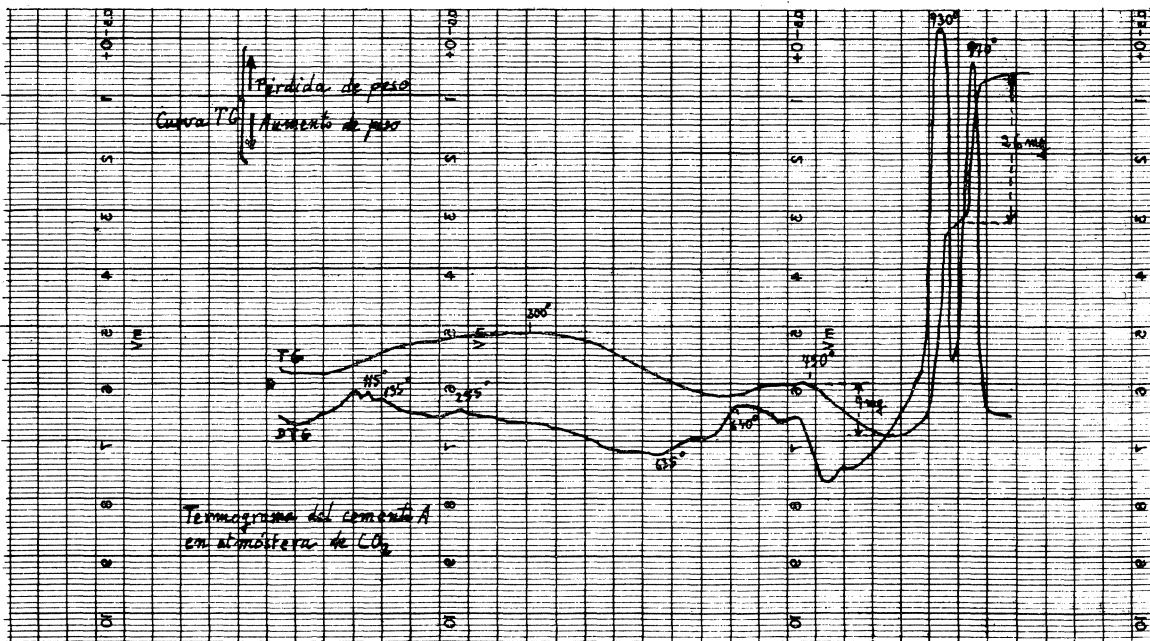


Fig. 10

De los escalones de carbonatación del C_3S (intervalo 730° - $900^{\circ}C$) y de descarbonatación de los carbo-silicatos (intervalo 950° - $1.000^{\circ}C$) se deducen, en las curvas TG, los mg fijados y desprendidos siguientes:

	Carbonatación del C_3S (mg CO_2 fijados)	Descomposición de los carbo-silicatos (mg CO_2) desprendidos
Cemento A (fig. 10)	9	26
Cemento D (fig. 9)	37	40

Los anteriores valores tienden a probar, si se admite que la carbonatación del C_3S transcurre en el intervalo 730°C y su descarbonatación en el intervalo 950°C - 1.000°C , que la formación de carbo-silicatos, en el cemento D, transcurrió según la reacción siguiente:



en vez de realizarse según la reacción [1].

También se deduce, de los valores correspondientes al cemento A, la existencia de carbo-silicatos en el cemento anhidro original.

h) El estudio de numerosos termogramas, realizados en atmósfera de vapor de agua, de cementos y de clínkeres portland anhidros, así como los de cementos portland hidratados en autoclave, ha mostrado que:

h.1) Los termogramas de cementos anhidros muestran siempre en forma marcada el doble pico de altas temperaturas (fig. 2, curvas 1 y 2). Estos cementos en el curso del análisis térmico no muestran tendencia apreciable a reaccionar con el vapor de agua (detectable por el aumento de peso en la curva TG de las figuras 11).

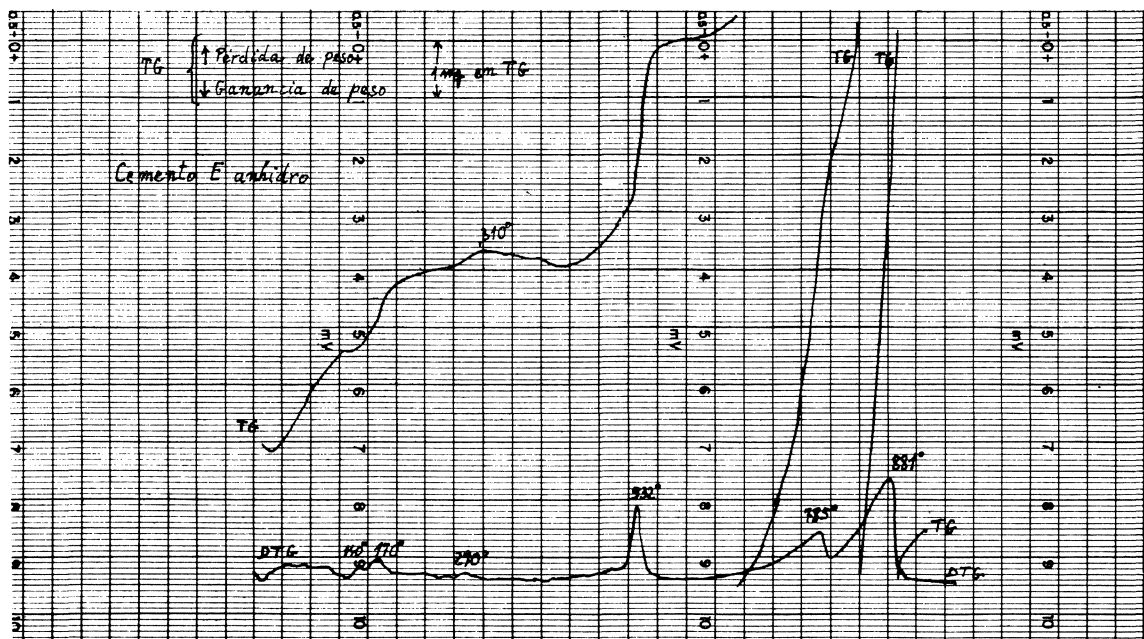


Fig. 11 a

h.2) En los termogramas de los clínkeres anhidros apenas se aprecia el doble pico de altas temperaturas (figura 2, curva 3 y figuras 12 y 13). Estos clínkeres, por su comportamiento en el curso del termograma frente al vapor de agua, pueden dividirse en tres clases:

h.2.1) Clínkeres que no reaccionan en absoluto frente al vapor de agua. Estos son los que presentan el doble pico en forma más apreciable (fig. 12).

h.2.2) Clínkeres que a partir de unos 300°C reaccionan ligeramente con el vapor de agua (fig. 13).

h.2.3.) Clínteres que a partir de unos 500°C reaccionan muy fuertemente con el vapor de agua, y las curvas DTG presentan, en el curso de la deshidratación a más baja temperatura, picos que pueden adscribirse a la calcio-chondrodita de fórmula $2C_2S.Ca(OH)_2$ [(figs. 14 y 15-a): los dos picos a 685° y 775°C se adscriben al γ - C_2S hidrato y a la calcio-chondrodita, respectivamente, aunque también podrían deberse a la deshidratación de dos diferenciados términos de la serie de la calcio-chondrodita (11)].

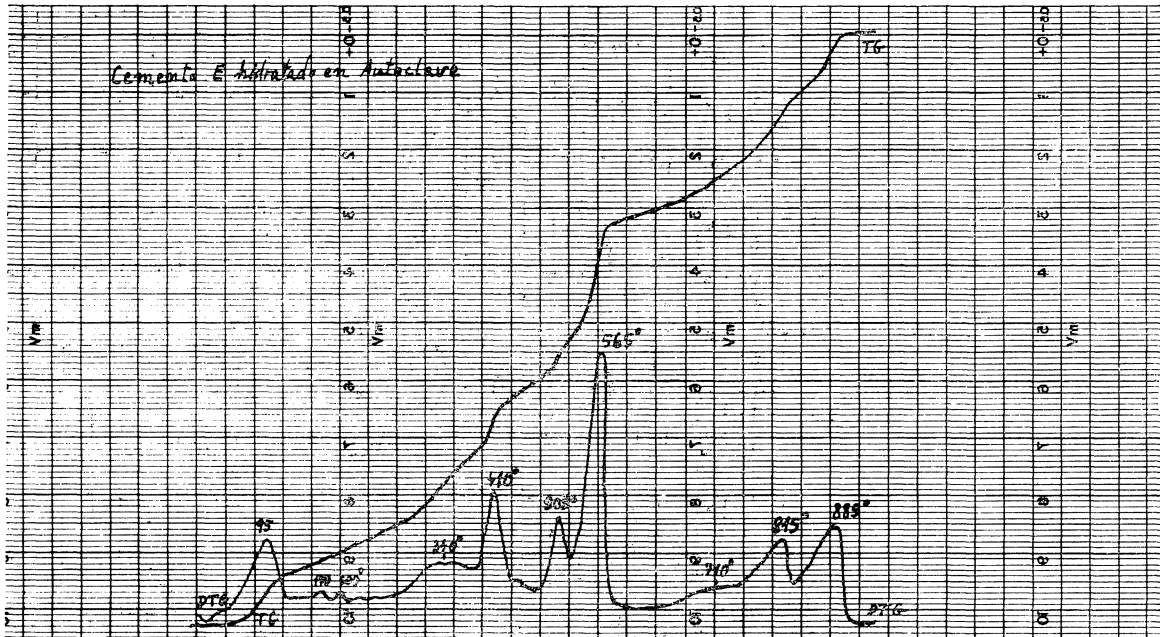


Fig. 11 b

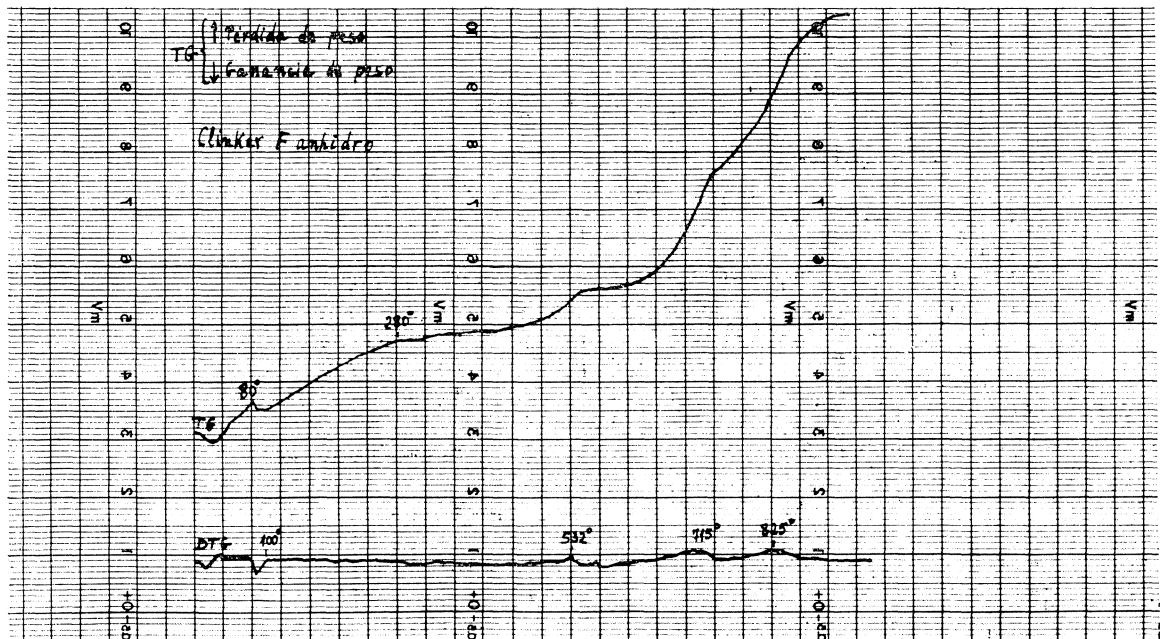


Fig. 12

Los clínkeres con las características señaladas en el párrafo anterior son muy expansivos en el ensayo de autoclave (según el Pliego para la recepción de conglomerantes hidráulicos, PCCH-64) y el análisis derivatométrico de las pastas hidratadas en autoclave presentan, en la zona de temperaturas correspondiente, un perfil similar al de la calcio-chondrodita.

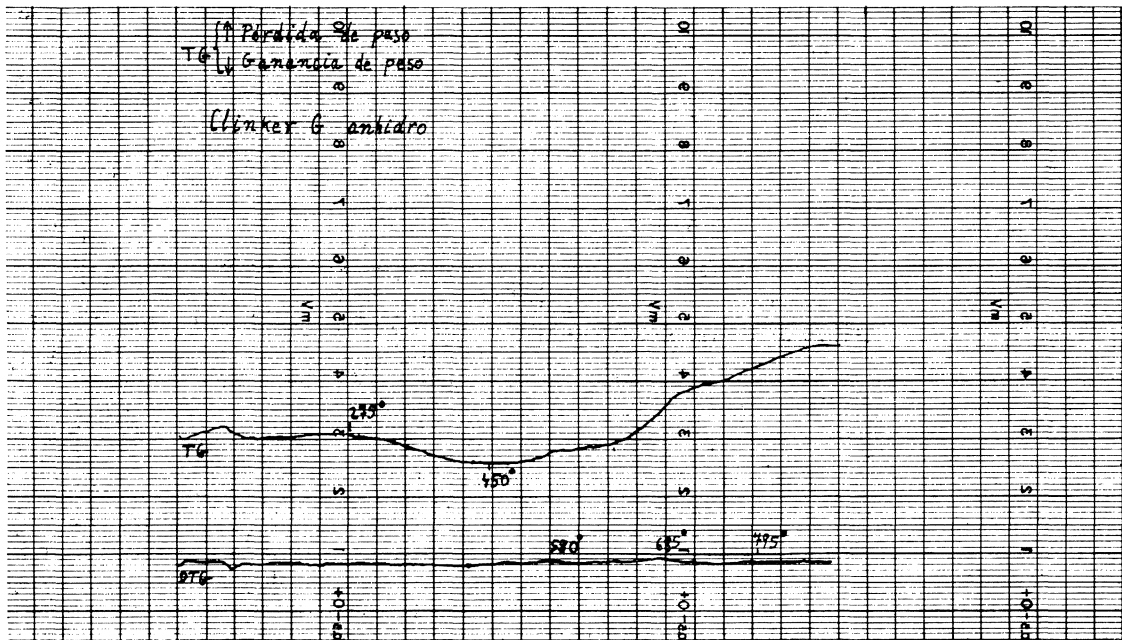


Fig. 13

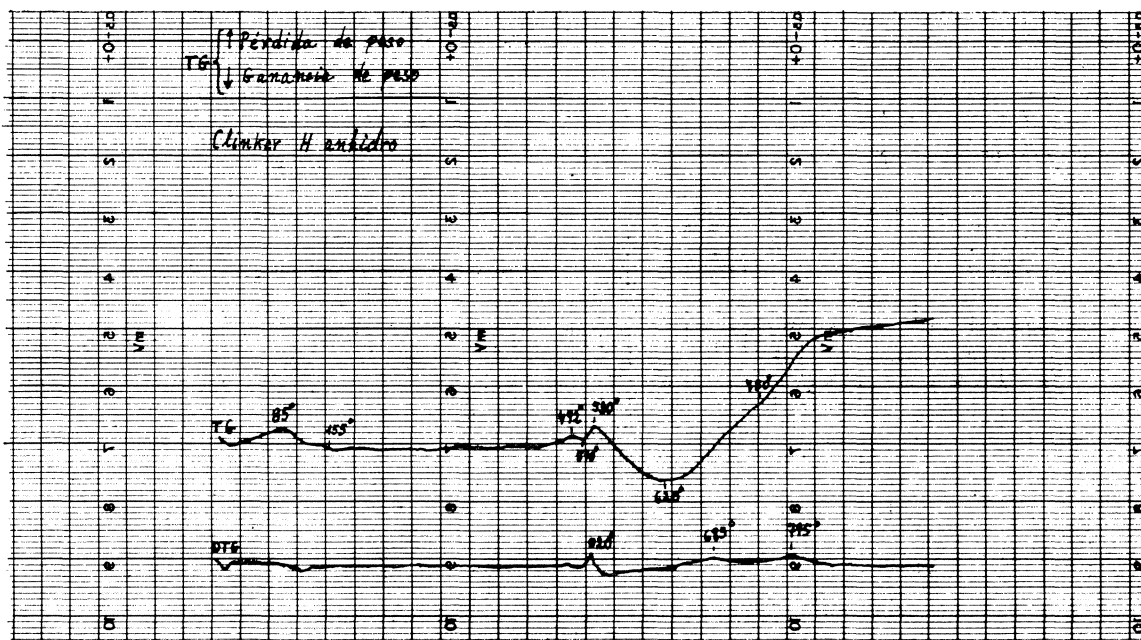


Fig. 14

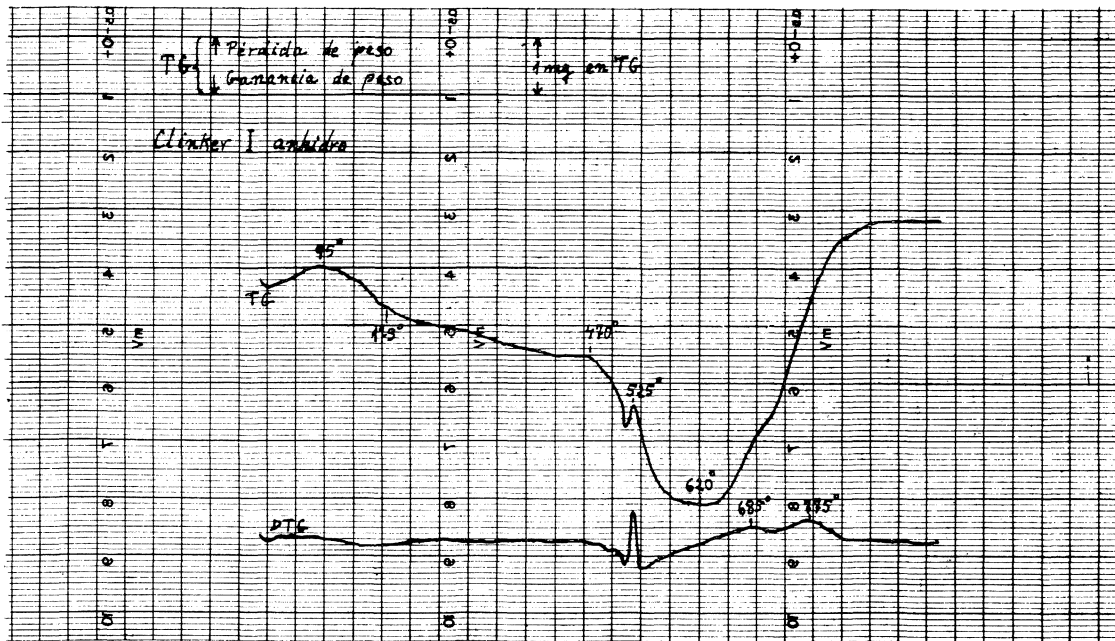


Fig. 15 a

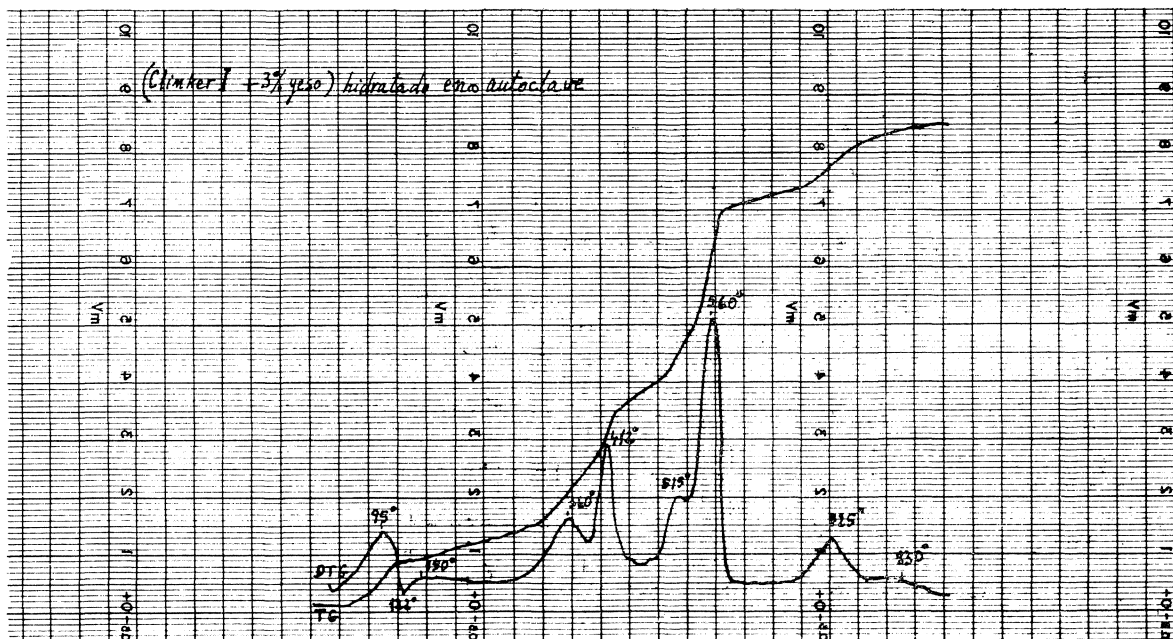


Fig. 15 b

La figura (15-b) corresponde al termoanálisis de la pasta hidratada en autoclave de un cemento fabricado con el clinker I de la figura (15-a), e hidratado en autoclave inmediatamente después de efectuada la molienda y mezcla con 3 % de yeso. En este ensayo la pasta expansionó un 21 %. Obsérvese en la figura (15-b) el fuerte pico de 725°C adscrito a la calcio-chondrodita. La figura (15-c) muestra el análisis térmico de la misma pasta hidratada en autoclave, pero dejada al aire durante 20 días. En la curva DTG de esta última figura aparecen 3 picos, 665°, 730° y 860°C, en lugar del pico único de 725°C. Este desdoblamiento del pico de

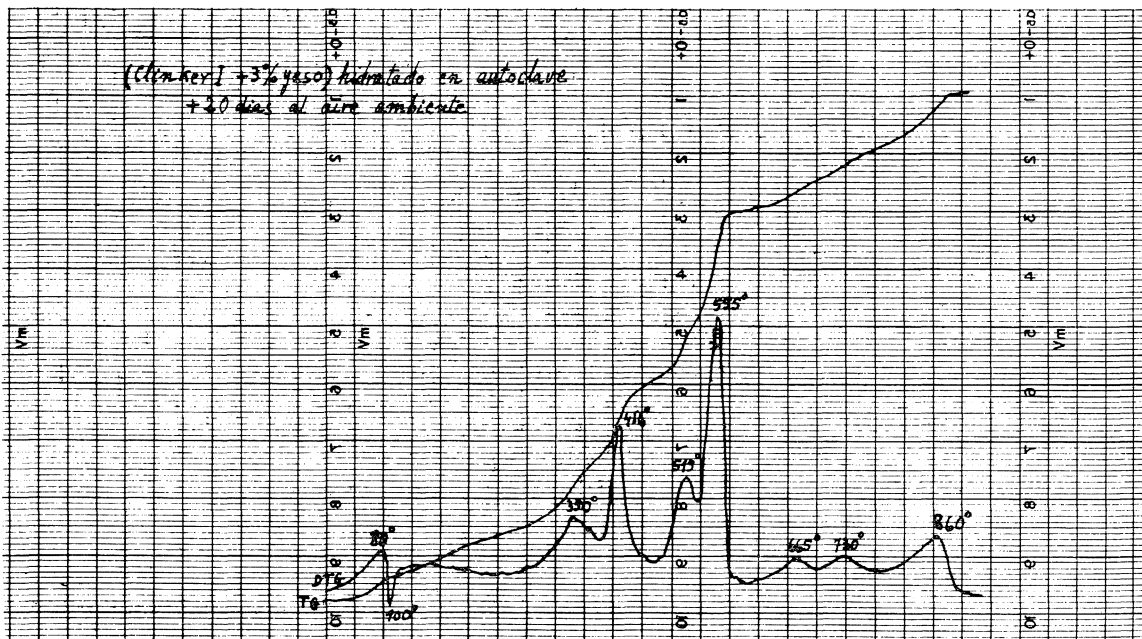


Fig. 15 c

725°C se interpreta admitiendo que la carbonatación de la calcio-chondrodita ha conducido a la formación de espurrita $2C_2S \cdot CO_3Ca$ (pico de 860°C), carbonato cálcico (pico de 730°C) y restos de calcio-chondrodita no carbonatada o bien $\gamma-C_2S$ hidrato (pico de 665°C). Esta interpretación será discutida en el apartado siguiente.

La gran expansión (21 %) experimentada por el cemento anterior, designado por I, contrasta con la muy inferior expansión (2,6 %) sufrida por el cemento E_1 [figs. (11-a) y (11-b)], a pesar de que, según puede apreciarse en el Cuadro I, las composiciones químicas y mineralógicas potenciales son muy similares.

La interpretación de este comportamiento, así como los descritos en los puntos a) a h), se da a continuación.

CUADRO I

Análisis químico y composición mineralógica potencial de los cementos E e I

Componentes %	Clínker I	Cemento I (clínker I + 3 % de yeso)	Cemento E
Pérdida al fuego	1,9	2,46	3,3
Residuo insoluble	0,2	0,19	0,9
SiO ₂	19,6	19,01	17,6
Al ₂ O ₃	5,4	5,24	6,6
Fe ₂ O ₃	2,6	2,52	2,8
CaO	62,8	61,90	61,9
MgO	5,0	4,85	4,5
SO ₃	0,7	2,08	1,6
Sin dosificar	1,8	1,75	0,8
Total	100,00	100,00	100,00
CaO libre	2,1	2,03	1,9
C ₃ S		56,2	57,6
C ₂ S		12,1	7,0
C ₃ A		9,6	12,7
C ₄ AF		7,7	8,5

2.3. Discusión e interpretación de los resultados

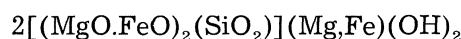
2.3.1. Consideraciones previas

Las observaciones experimentales descritas en los puntos a) a h) del apartado anterior pueden explicarse si se admite que en el curso de la formación del silicato tricálcico (C_3S), durante la clinkerización, existe un estado intermedio en el cual el silicato bicálcico (C_2S) y el óxido cálcico (CaO) adoptan una estructura particular e intermedia entre el C_2S y el C_3S . Este compuesto de “estructura particular”, al que puede dársele como fórmula aproximada $2C_2S.CaO$, estaría presente en los cementos como un residuo paragenético, siendo su proporción especialmente importante en los cementos insuficientemente cocidos. La carbonatación de este compuesto conduciría a la espurrita ($2C_2S.CO_3Ca$), mientras que su hidratación llevaría a la calcio-chondrodita [$2C_2S.Ca(OH)_2$].

Courtault (2) señaló la favorable acción del F_2Ca en la formación de espurrita durante la clinkerización, y cómo la presencia de ésta favorece, al descarboxarse, la formación del compuesto intermedio de “estructura particular” que facilita la formación de C_3S . Interesa aquí volver a recordar que la espurrita (5) se descarboxata a más alta temperatura que el CO_3Ca (calcita o aragonito).

Además de las consideraciones anteriores es necesario para la comprensión de los fenómenos experimentales descritos en 2.2, tener presente algunas propiedades de determinados silicatos que pueden estar presentes en los productos de hidratación hidrotérmica de los cementos portland y haberse formado en el ensayo del autoclave (PCCH-64) o en el curso del análisis térmico en atmósfera de vapor de agua. A continuación se describen los mencionados compuestos y las propiedades que interesa destacar de ellos.

Calcio-Chondrodita [$2C_2S.Ca(OH)_2$]: Es uno de los compuestos cuya estructura se relaciona con la del $\gamma-C_2S$. Se le da la fórmula $2C_2S.Ca(OH)_2$ y su estructura puede describirse como formada por capas de células unitarias de $\gamma-C_2S$ alternando con capas de $Ca(OH)_2$. La estructura de este compuesto es análoga a la de la chondrodita, conocido mineral de hierro y de magnesio, de fórmula:



y que, probablemente, es capaz de formar disoluciones sólidas con la calcio-chondrodita.

La calcio-chondrodita se obtiene por tratamiento hidrotérmico, entre 400° y $800^\circ C$, de diversas materias primas de adecuada relación Ca/Si . También se obtiene, mezclada con otras fases, en el tratamiento hidrotérmico del C_3S .

La calcio-chondrodita se descompone por calentamiento al aire, entre 650° y $750^\circ C$, dando un producto que parece ser una forma modificada del $\gamma-C_2S$.

Silicato tricálcico hidrato ($C_6S_2H_3$)*: Se forma en condiciones hidrotérmicas por encima de $170^\circ C$. Es difícil obtenerlo puro. Por debajo de $250^\circ C$ se obtiene mezclado con $\alpha-C_2S$ hidrato y por encima de $250^\circ C$ mezclado con calcio-chondrodita.

Este compuesto se deshidrata al aire en el intervalo de temperaturas $420^\circ-520^\circ C$.

Kilchoanita (C_3S_2): Es un compuesto relacionado estructuralmente con la calcio-chondrodita y con el $\gamma-C_2S$. Algunos autores (12) han dado su fórmula como un hidrato considerándola como un término de la disolución sólida que va desde el $\gamma-C_2S$ hidrato (ó $C_6S_3H_2$) hasta el compuesto C_3S_2 como términos extremos.

* C = CaO ; S = SiO_2 ; H = H_2O .

La Kilchoanita puede obtenerse hidrotérmicamente a partir de los materiales apropiados calentando a 600°-800°C. La obtenida a esta temperatura se considera anhidra y respondiendo a la fórmula C_3S_2 . Esta estructura se considera derivada de la del γ - C_2S hidrato ($C_6S_3H_2$) por sustitución parcial de 4 hidrógenos por un Si.

2.3.2. Interpretación de los resultados

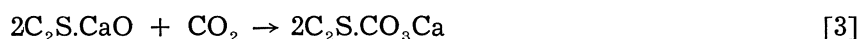
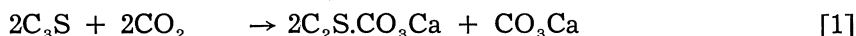
En el contexto de las ideas expuestas en el apartado anterior, resulta casi inmediata la interpretación y justificación de los comportamientos descritos en el epígrafe 2.2 bajo los puntos a) a h).

En efecto, admitiendo que de los 2 picos que aparecen en la región de altas temperaturas de los diagramas DTG, el primero corresponde a la descarbonatación del CO_3Ca y el segundo (o de más alta temperatura) a la descarbonatación de un carbosilicato anhidro tipo espurrita, los comportamientos descritos de a) a h) se explican de la siguiente forma:

- a) Del hecho de que el pico de más alta temperatura no sufra apenas variación al hidratarse el cemento en las condiciones de humedad y temperatura ambiente, se deduce que el carbosilicato es estable en esas condiciones y no se hidrata. Con el tiempo, aumenta ligeramente su proporción en el seno del cemento hidratado como consecuencia de la mayor oportunidad de carbonatación del compuesto con “estructura particular” ($2C_2S.CaO$). Este compuesto aparece, por ser derivado del γ - C_2S hidráulicamente inactivo, como no hidratable en las condiciones ambientales normales pero sí carbonatable e hidratable en autoclave.

El pico de más baja temperatura (de CO_3Ca) aumenta, como consecuencia de la carbonatación del cemento hidratado con el tiempo.

- b) La carbonatación forzada, a la temperatura ambiente, del cemento anhidro, hace aumentar tanto el primero como el segundo pico, aunque más intensamente el primero. La explicación de este comportamiento viene dada por el hecho de que el segundo pico aumenta por la formación de carbosilicato, según los esquemas:



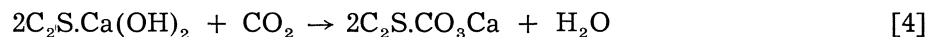
mientras que el aumento del pico del CO_3Ca viene dado, además de por la reacción [1], por la carbonatación a fondo de los aluminatos cálcicos, a través de las etapas de carboaluminatos y de “ CO_2 -hidrogranates” (14).

- c) El tratamiento bajo agua a ebullición (ensayo de la galleta hervida) hace disminuir el pico de más alta temperatura y aumenta el primer pico. Este comportamiento demuestra que a 100°C bajo agua, se destruye el carbosilicato y se libera CO_3Ca .

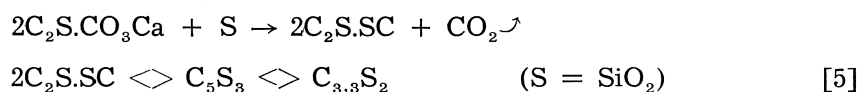
El tratamiento en autoclave (216°C bajo presión de vapor saturado) promueve, si se deja varios días al aire la pasta hidratada en autoclave, un muy acusado aumento en la proporción de carbosilicato. Este comportamiento constituye una prueba concluyente de la estrecha relación estructural entre la calcio-chondrodita y el carbosilicato anhidro. En efecto, en la curva 2 de la fig. 5 se observa un pico a 515°C y otro a 715°C, correspondientes, respectivamente, al silicato tricálcico hidratado ($C_6S_2H_3$) y a la calcio-chondrodita. Ambos compuestos pueden formarse en la hidratación en autoclave de los cementos portland. La calcio-chondrodita puede formarse además en el curso del análisis térmico como una etapa en la descomposición del C_3S hidrato*.

* En determinadas condiciones de presión de vapor de agua y de temperatura, el silicato tricálcico hidratado, se descompone en $Ca(OH)_2$ y calcio-chondrodita.

Comparando las curvas 2 y 3 de la fig. 5 se comprueba que, después de permanecer 30 días al aire, la cantidad de carbo-silicato inicial (pico de 948°C) sufre un fuerte incremento, mientras que la calcio-chondrodita disminuye (pico de 710°C), lo que tiende a probar que esta última se carbonató según la reacción:



- d) La disminución del pico de más alta temperatura, observada al realizar el análisis térmico de la mezcla (cemento anhidro + 10 % de puzolana), indica que la cal de los carbo-silicatos, tipo $2C_2S.CO_3Ca$, es reaccionable con los compuestos ácidos de la puzolana, o en otros términos, el componente ácido CO_2 es desplazado y sustituido, en el curso del termograma, por el componente ácido SiO_2 , a una temperatura inferior a la de la descomposición térmica del CO_3Ca y del $2C_2S.CO_3Ca$. En cambio los componentes ácidos de la puzolana no reaccionan con el CaO del CO_3Ca hasta después de la descomposición térmica de éste último. El esquema de las reacciones sería:



El compuesto $C_{3,3}S_2$ es de composición próxima a la Kilchoanita, de estructura empaquetada con el $\gamma-C_2S$ y la calcio-chondrodita.

El desprendimiento de CO_2 , según la reacción [5], transcurre de forma paulatina en la región de temperaturas comprendida entre la deshidratación del hidróxido cálcico y el comienzo de la descarbonatación del CO_3Ca . Este desprendimiento de CO_2 viene señalado en la curva DTG por una amplia ondulación que se extiende desde unos 570° hasta 780°C.

- e) La hidratación acelerada mediante agitación de una pasta muy fluida durante varios días conduce al mismo resultado que la hidratación bajo agua a ebullición, es decir, a la destrucción del carbo-silicato y a la liberación de CO_3Ca . En el caso de la hidratación acelerada, muy probablemente, el CO_3Ca liberado reacciona con los aluminatos para formar monocarboaluminatos, isomorfos de los monosulfoaluminatos ($C_3A.SO_4Ca.12H_2O$). El elevado pico de 200°C, correspondiente a la deshidratación de los monocarbo y monosulfoaluminatos, al mismo tiempo que la disminución de la temperatura de descarbonatación del CO_3Ca (14), así parece indicarlo.

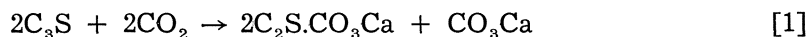
La reaparición a largo plazo (curva 1 de la fig. 8) y en la carbonatación forzada de los cementos hidratados aceleradamente, del segundo pico de alta temperatura puede explicarse por la formación de carbo-silicatos en el curso del análisis térmico y a partir de geles de tobermorita muy carbonatados. En estos geles la mezcla de SiO_2 y CO_3Ca es muy íntima, y el tratamiento que experimenta la muestra en el curso del análisis térmico puede considerarse como una verdadera clinkerización, imperfecta por el escaso tiempo de tratamiento y, en consecuencia, propicia a la formación de carbo-silicatos (espurrita).

- f) El hecho de que la presencia masiva de SO_4Ca en el seno de la pasta hidratada sea capaz de descomponer los carbo-silicatos, según muestra la fig. 8, liberando carbonato cálcico, sugiere que el grupo SO_3 es capaz de sustituir al CO_2 en los carbo-silicatos. Esta interpretación parece la más probable, puesto que la existencia de compuestos tales como $2C_2S.SO_4Ca$ o $3C_2S.2SO_4Ca$ ha sido señalada en la bibliografía (13) y (4).
- g) De la observación de las figs. 9 y 10 se deduce la rápida carbonatación del cemento portland, en presencia de CO_2 gaseoso, en el intervalo de temperaturas que se extiende desde 730° hasta 900°C, y la formación, como consecuencia de ella, de CO_3Ca y de carbo-silicato. La formación en estas condiciones, de carbo-silicato del tipo es-

purrita ($2C_2S \cdot CO_3Ca$), ha sido establecida por algunos autores (4). Sin embargo, según los datos obtenidos en los análisis realizados en este trabajo, la reacción parece transcurrió según:



en lugar de conforme a la reacción:



Ambas teorías pueden conciliarse si se piensa que, en el curso del termografía, el tiempo de carbonatación fue breve. La formación de $C_2S \cdot CO_3Ca$ sería el producto de una primera etapa. En la segunda etapa, espontáneamente y sin nuevas aportaciones de CO_2 , ocurriría la descomposición del compuesto $C_2S \cdot CO_3Ca$, según:



El aumento de la velocidad de carbonatación en el intervalo de temperaturas desde 700° a $900^\circ C$ se explica por la relajación térmica de la estructura del C_3S , coincidente con la mayor de sus transformaciones polimórficas.

La similitud de características del gran doble pico formado en la carbonatación forzada a altas temperaturas y el pequeño doble pico encontrado en los cementos portland anhidros, constituye una nueva prueba que confirma la identidad de los compuestos presentes en uno y otro caso.

- h) Los comportamientos que se describen en los puntos h) del apartado 2.2 quedan explicados admitiendo la existencia del compuesto intermedio entre el C_2S y el C_3S que se ha venido representando por $2C_2S \cdot CaO$.

En este compuesto la estructura del C_3S está aún sin formar y contiene iones calcio, disueltos o interpuestos en la estructura del C_2S , con sus valencias insaturadas y una gran capacidad de reacción. En presencia de vapor de agua o de anhídrido carbónico se forma calcio-chondrodita [$2C_2S \cdot Ca(OH)_2$] o espurrita ($2C_2S \cdot CO_3Ca$), respectivamente. La velocidad de formación de estos compuestos aumenta con la elevación de temperatura y es máxima a unos $500^\circ C$, según se deduce de las figuras 14 y 15, para la formación de calcio-chondrodita en presencia de vapor de agua no saturado en las condiciones experimentales descritas en 1.

Las observaciones experimentales expuestas en los párrafos h.1), h.2.1) y h.2.2) del apartado 2.2 se justifican admitiendo que, como es lógico, la saturación de valencias residuales por el CO_2 para formar espurrita, estabiliza el compuesto intermedio e impide su reacción con el vapor de agua, tanto más cuanto más cantidad de espurrita se haya formado.

En el párrafo h.2.3) se hizo referencia a dos cementos I y E de composición química muy similar (Cuadro I), pero que presentaban diferencias de comportamiento muy notables en el curso del análisis térmico y en el ensayo de autoclave (presión de vapor saturado a 21 atm., $216^\circ C$). Las diferencias fueron las siguientes:

El cemento I expansionó un 21 % en autoclave, mientras que el cemento E solamente expansionó un 2,6 %.

La curva DTG de la pasta de cemento I hidratada en autoclave [fig. (15-b)] presentaba un elevado pico a $725^\circ C$, correspondiente a la calcio-chondrodita, mientras que la curva DTG de la pasta hidratada en autoclave del cemento E [fig. (11-b)] no tenía este pico. Por el contrario ésta última mostraba muy definidos los picos del CO_3Ca y del sílico-carbonato que no aparecían en la curva DTG de la pasta hidratada del cemento I.

En el análisis térmico del clinker I anhidro, realizado en atmósfera de vapor de agua, se apreció una rápida y notable reacción con el vapor de agua en el intervalo de temperaturas comprendido entre 470° y 620°C [curva TG de la fig. (15-a)]. Después a temperaturas más elevadas, se aprecian en la curva DTG los picos del γ -C₂S hidrato (685°C) y de la calcio-chondrodita (775°C) formados en el curso del análisis térmico. No se aprecian señales de CO₃Ca ni de sílico-carbonato.

La curva TG del cemento E anhidro*, realizada en atmósfera de vapor de agua, no presenta signos apreciables de reacción con el vapor de agua, y la curva DTG muestra, en forma destacada, los picos del CO₃Ca y del sílico-carbonato [fig. (11-a)].

De las anteriores diferencias de comportamiento descritas y en definitiva de la, en cierto modo, “visualización del ensayo en autoclave” que representan las curvas TG y DTG de las figs. (11-a) y (15-a) se deduce que la gran expansión experimentada por el cemento I fue debida a la formación de un compuesto hidratado, estable hasta por lo menos 600°C. Esta temperatura es bastante más elevada que la del límite de estabilidad térmica del Mg(OH)₂ y del Ca(OH)₂ de 410° y 530°C, respectivamente, lo cual descarta a estos componentes como causantes de la gran expansión del cemento I, 10 veces superior a la del cemento E, a pesar de que ambos contienen casi idénticas cantidades de cal libre y de MgO en los cementos anhidros (Cuadro I), y de Ca(OH)₂ y Mg(OH)₂ en los hidratados en autoclave [figs. (11-b) y (15-b)].

Las consideraciones expuestas conducen a la conclusión de que la gran expansión producida por el ensayo en autoclave, en el cemento I, ha sido debida a la formación de calcio-chondrodita a partir de la fase intermedia 2C₂S.CaO. En el cemento E esta formación no puede realizarse por estar, la mencionada fase, carbonatada como 2C₂S.CO₃Ca.

Ambos cementos tienen la particularidad de contener un porcentaje relativamente elevado de MgO (4,5 %), aproximadamente. En relación con esto, conviene recordar que, según se expuso en el apartado 2.3.1, el MgO es el componente principal de la chondrodita, mineral natural, isomorfo y pariente inmediato de la calcio-chondrodita. Parece lógico pensar que la presencia de cantidades relativamente importantes de MgO puede promover y facilitar la formación de disoluciones sólidas del tipo:



aumentando al mismo tiempo la estabilidad de la fase intermedia.

La hidratación en autoclave de compuestos como el [6] conduciría en una primera etapa a la formación de hidratos del tipo calcio-chondrodita con Mg sustituido. Estos hidratos en una segunda etapa se descompondrían en Mg(OH)₂ y calcio-chondrodita. La comparación de las figs. (15-a) y (15-b), parecen sugerir el anterior mecanismo.

La causa última del gran aumento de volumen que lleva implícito el anterior mecanismo de hidratación, debe adscribirse al paso de las células elementales del C₂S, en sus formas β o α' , a la forma γ que constituye parte importante de la célula elemental de la calcio-chondrodita.

* No se comparó el clinker I con el clinker E por no haber podido disponer de éste último. Sin embargo esta falta es consecuencia, ya que lo que interesa destacar es la importancia y el mecanismo de acción de la carbonatación en el comportamiento de los cementos en su hidratación. El clinker I se toma como muestra de conglomerante portland sin carbonatar y el cemento E se considera como un conglomerante de análogas características mineralógicas originales, pero carbonatado.

El muy inferior porcentaje de expansión del cemento E debe ser adscrito al producido por la hidratación de los contenidos de cal libre, periclusa y aluminatos cristalinos presentes.

La expansión en autoclave debido a la formación de calcio-chondrodita debe ser considerada y tenida en cuenta, especialmente en los casos en que se producen grandes expansiones en este ensayo. En cuanto al comportamiento de estos cementos en la hidratación normal, puede decirse que en principio la carbonatación tiende a inactivar la fase intermedia $2C_2S.CaO$, por formación de $2C_2S.CO_3Ca$. Sin embargo tampoco pueden excluirse, en determinados casos, comportamientos perjudiciales derivados de posibles transformaciones $\beta \rightarrow \gamma$ de los hidratos formados inicialmente a partir del $2C_2S.CaO$.

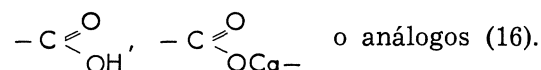
2.3.3. Comparación con las interpretaciones dadas en la bibliografía

La interpretación dada por Cubaud [(punto 1.º) del apartado 2.1], asimilando el primer pico a la fusión de un carbonato mixto sódico-potásico, no es válida para los termogramas que se estudian en este trabajo, ya que, por corresponder los 2 picos a curvas DTG, ambos son producidos por una descomposición térmica acompañada de pérdida de peso y en ningún caso a un proceso de fusión.

Los puntos 2.º) y 3.º) del apartado 2.1 apoyan la interpretación dada en este trabajo.

Las experiencias de R. Kondo y V. Lach, dadas en los puntos 4.º) y 5.º), se refieren a cementos portland hidratados. Estos autores admiten que en su carbonatación se forman dos clases de CO_3Ca y que su descomposición térmica transcurre a dos temperaturas diferentes: una entre $600^\circ-750^\circ C$ y otra entre $750^\circ-900^\circ C$. Según la experiencia del autor del presente trabajo, las curvas DTG, realizadas en las condiciones dadas en 1.1, de los cementos portland hidratados y carbonatados, muestran el perfil que se observa en las figuras 16 y 17, correspondientes a dos intensidades distintas de carbonatación*.

En la fig. 16 se aprecian 3 picos de alta temperatura, a 655° , 845° y $890^\circ C$, respectivamente, mientras que en la fig. 17, con un mayor grado de carbonatación se aprecian 4 picos, a 722° , 775° , 862° y $885^\circ C$, respectivamente. Los dos picos a que se ha venido refiriendo el presente trabajo son los dos últimos, es decir, los de $845^\circ-862^\circ C$ y de $885^\circ-890^\circ C^{**}$, mientras que aquéllos a que se refieren R. Kondo y V. Lach, probablemente sean los dos primeros (fig. 16). La carbonatación de los cementos hidratados puede conducir a la formación de algún tipo de CO_3Ca que se descarbonate a temperaturas inferiores a las de la calcita y aragonito; sin embargo, sin excluir la presencia de este tipo lábil de CO_3Ca o el efecto acelerador en la descarbonatación de los componentes ácidos (sílice y alúmina) fina y homogéneamente dispersos en el seno de un CO_3Ca poco cristalino, existen algunas pruebas que permiten suponer la presencia de carbo-silicatos hidratados del tipo scawtita $[Ca_6(Si_6O_{18}).CO_3Ca.3H_2O]$ (15) o bien de cadenas de silicatos cálcicos polimerizados de estequiometría poco definida, conteniendo grupos OH y grupos de los tipos



* La fig. 16 corresponde al termograma del cemento B, previamente hidratado durante 3 días (según la curva 2 de la fig. 7), y luego sometido a carbonatación, pulverizado y en ambiente húmedo, en un recipiente hermético relleno de CO_2 puro.

La fig. 17 es el termograma del cemento B, el cual se hidrató aceleradamente durante 3 días, según cita el segundo asterisco pero en presencia de CO_2 . Después se le sometió al mismo proceso de carbonatación que al cemento de la fig. 16.

** Aunque éstos son los intervalos de temperatura en que aparecen comúnmente, en las condiciones experimentales descritas en el apartado 1, cada uno de los dos picos de los cementos anhidros, sin embargo la temperatura del pico es función de la cantidad presente del componente que lo produce. Así, se han observado cementos en los que estos dos picos se encuentran a temperaturas tan bajas como 762° y $860^\circ C$, respectivamente. En los termogramas realizados en atmósfera de CO_2 las temperaturas se han observado tan altas como 930° y $970^\circ C$, respectivamente.

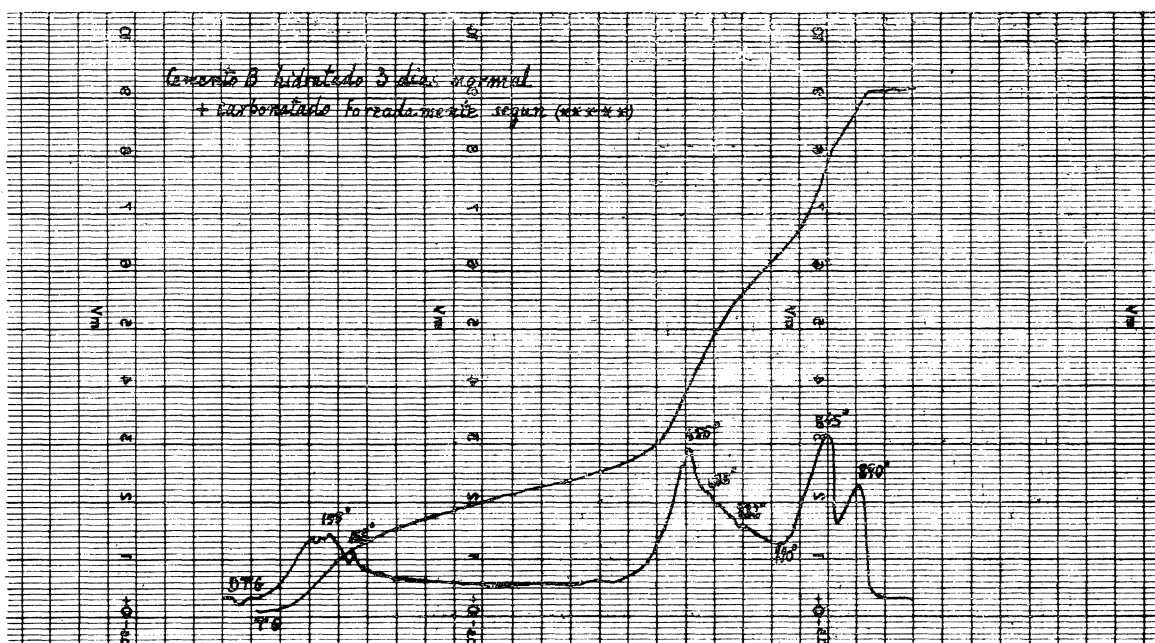


Fig. 16

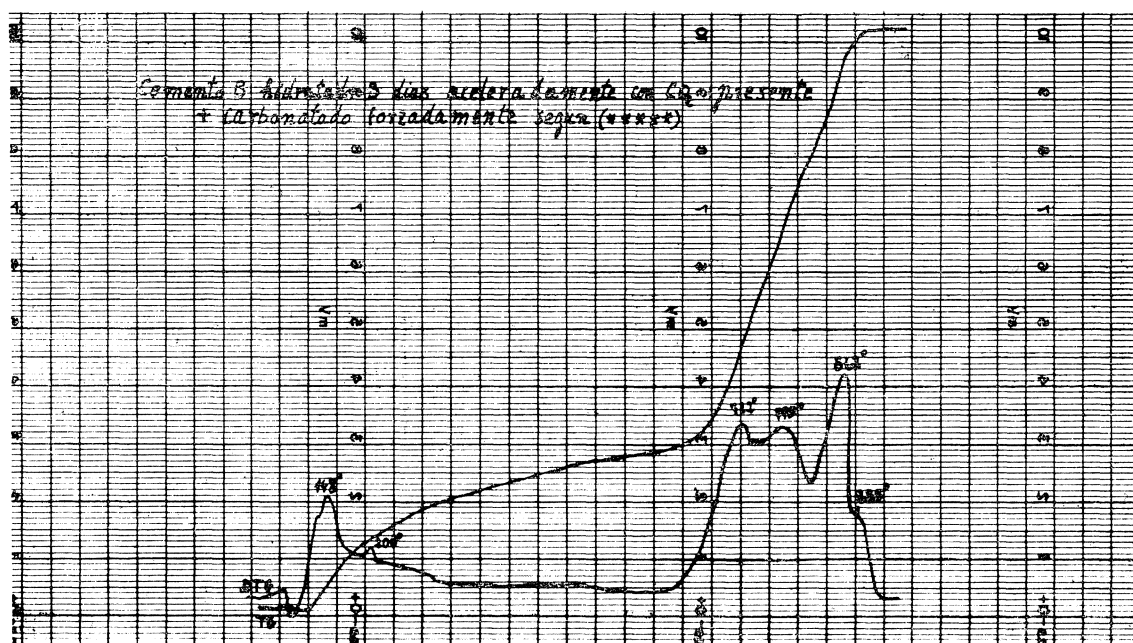


Fig. 17

La descomposición térmica de estos compuestos daría cuenta del pico de 655°C de la figura 16 y de los picos de 722° y 775°C de la fig. 17 que aparecen en los cementos hidratados y carbonatados.

Como en el presente trabajo los análisis térmicos se efectuaron en atmósfera de vapor de agua, se consideró necesario tener en cuenta las observaciones de Kacker y colaboradores [punto 6.º del apartado 2.1] sobre la influencia del vapor de agua en la descomposición del carbonato cálcico. Según estos autores, el vapor de agua, aportado por la

deshidratación de los minerales arcillosos, disminuye en 90°-130°C la temperatura de descomposición del CO_3Ca . Para comprobar la influencia del vapor de agua se realizaron los análisis mostrados en la fig. 1, que representan las curvas derivatométricas 1 y 2 de un mismo cemento anhidro. La curva 1 fue realizada en atmósfera de argón y la 2 bajo vapor de agua en las condiciones dadas en 1. Puede apreciarse que, contrariamente a lo observado por Kacker, el vapor de agua elevó la temperatura de ambos picos al mismo tiempo que aumentó la separación entre ellos. Para conciliar este resultado experimental con el de Kacker es necesario admitir que no es el vapor de agua, desprendido de los minerales arcillosos, el que actúa sobre el CO_3Ca rebajando su temperatura de descomposición, sino que son los componentes ácidos del mineral arcilloso los que, por la dislocación estructural consecuente a la pérdida del agua de constitución, quedan en un estado altamente reactivo y reaccionan con la cal del CO_3Ca para formar silicatos y aluminatos cálcicos. Se produce, pues, una descomposición química del carbonato cálcico, antes de su descomposición térmica.

Finalmente, de las dos hipótesis de Mackenzie, señaladas en el punto 7.º del apartado 2.1, para explicar el doble pico que presentan las curvas ATD de algunos tipos de carbonato cálcico, puede admitirse la primera hipótesis, que implica una menor temperatura de descomposición del CO_3Ca recién formado por carbonatación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que la de descarbonatación de la calcita mineral. Esta posibilidad ya fue admitida en la discusión, realizada en este mismo apartado, de los trabajos de R. Kondo y V. Lach. En ella se mostraron además las zonas de temperatura, inferiores a la del doble pico a que se refiere el presente trabajo, donde se puede producir la descarbonatación de este tipo de CO_3Ca .

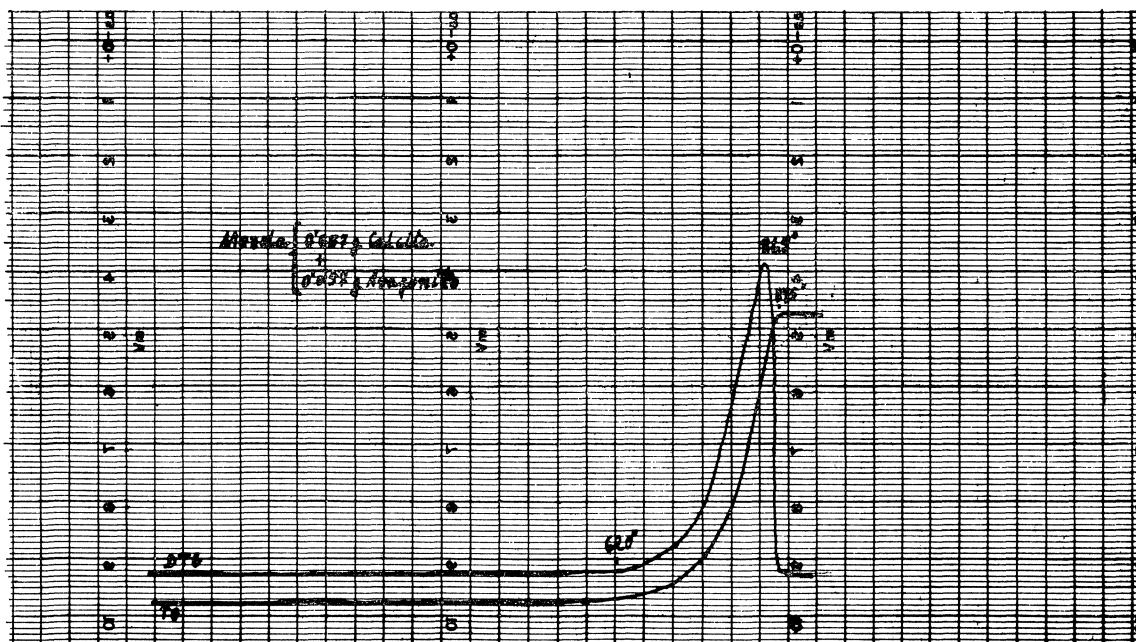


Fig. 18

Respecto a la segunda hipótesis de Mackenzie, que supone diferentes temperaturas de descarbonatación para el aragonito y para la calcita, el termoanálisis de una mezcla de calcita y de aragonito a partes iguales (fig. 18), realizado en atmósfera de vapor de agua según 1, parece descartarla, puesto que la curva DTG correspondiente no presenta ninguna señal de doble pico.

3. EFECTO DE LA CARBONATACION SOBRE LOS ALUMINATOS CALCICOS ANHIDROS

El estudio de la carbonatación de los aluminatos cálcicos ha sido objeto de una reciente publicación (14), en la que se examinó la carbonatación de los aluminatos cálcicos anhidros e hidratados contenidos en el cemento aluminoso.

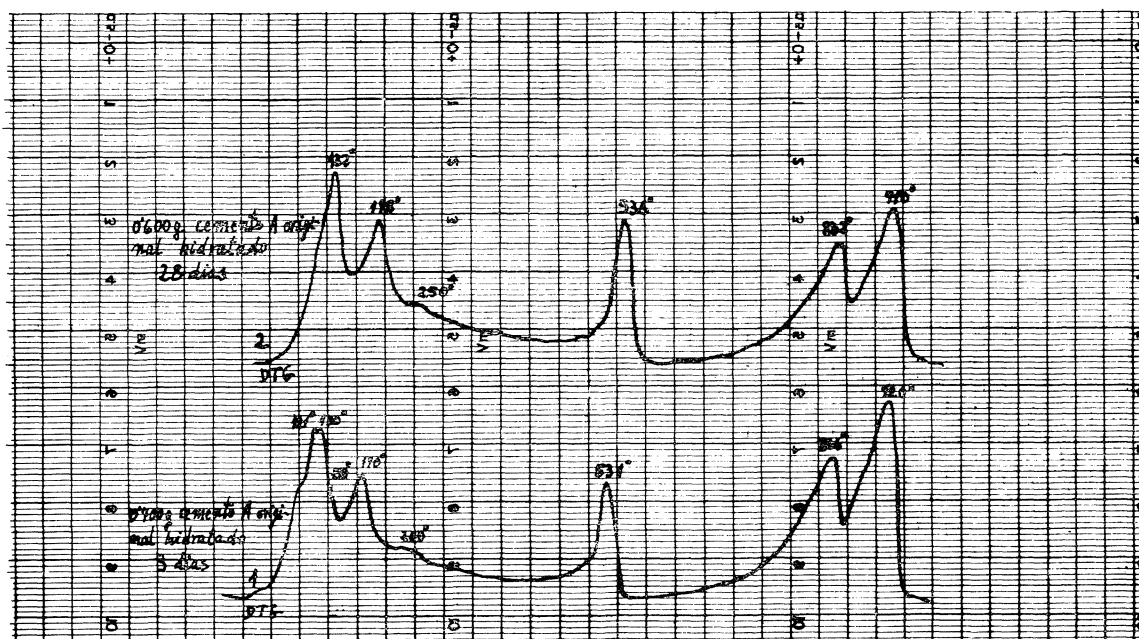


Fig. 19

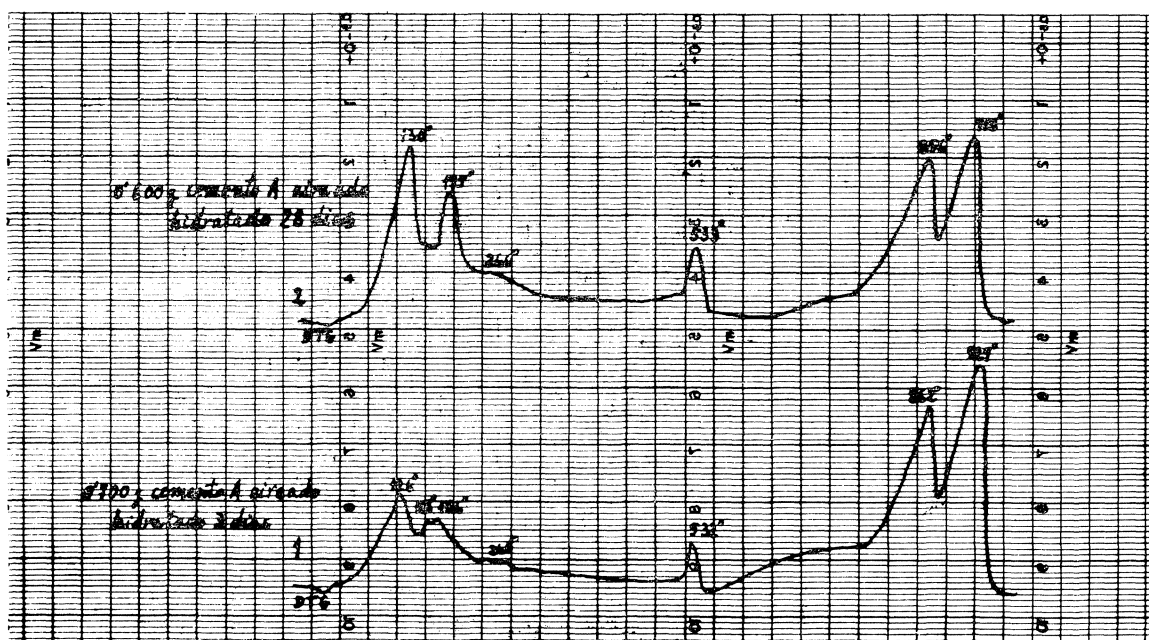


Fig. 20

En las figuras 19 y 20 se presenta un caso que ilustra la acción de la carbonatación sobre el aluminato tricálcico (C_3A) contenido en el cemento portland. La fig. 19 corresponde a las curvas DTG del cemento anhidro A original (cuya curva DTG es la 1 de la

figura 4), hidratado a 3 días (curva 1) y a 28 días (curva 2). La fig. 20 corresponde a las curvas DTG del cemento anhidro A, sometido al proceso de aireamiento o sobrecarbonatación descrito en el punto b) del apartado 2.2 (la curva 2 de la fig. 4 corresponde a este cemento anhidro), hidratado a 3 días (curva 1) y a 28 días (curva 2).

En la curva 1 de la fig. 19 se observa, además del pico de 121°C de la tobermorita y del pico de 130°-150°C de la ettringita ($C_3A \cdot 3SO_4Ca \cdot 32H_2O$), un fuerte pico a 190°C. A esta última temperatura experimentan la deshidratación los siguientes compuestos:

$C_4A \cdot 12H_2O$ (aluminato tetracálcico hidratado).

$C_3A \cdot SO_4Ca \cdot 12H_2O$ (monosulfoaluminato cálcico).

$C_3A \cdot CO_3Ca \cdot 12H_2O$ (monocarboaluminato cálcico).

Los tres compuestos son isomorfos y pueden formar disoluciones sólidas. Dado que a cortas edades se forma la ettringita, con preferencia al monosulfoaluminato, y que este cemento era más bien escaso en yeso (2,0 % de SO_3 para un contenido potencial de C_3A del 10,4 %), se puede admitir que el mencionado pico de 190°C corresponde a la deshidratación del aluminato tetracálcico, probablemente, por ser un cemento bastante carbonatado de origen, en disolución sólida con alguna proporción de monocarboaluminato.

Fijando la atención exclusivamente en los picos correspondientes a los aluminatos hidratados de la curva 1 de la fig. 20, se observa que no se forma ettringita (ausencia del pico de 130°C) al producirse la hidratación del cemento anhidro aireado o sobrecarbonatado. También se aprecia que la cantidad de aluminatos hidratados formados a 3 días es mucho menor que en el cemento original [hidratado el mismo período de tiempo (en las curvas 1, el pico de 168°-186°C de la fig. 20 es mucho menor que el de 190°C de la fig. 19)]. Sin embargo, comparando las curvas 2 de las figs. 19 y 20, se comprueba que la cantidad de aluminatos cálcicos hidratados a 28 días es análoga en ambos cementos, original y aireado (picos de 195°-198°C).

De las anteriores observaciones se deduce que la carbonatación del cemento portland anhidro conduce a la formación de un recubrimiento superficial sobre los aluminatos cálcicos, que retrasa su hidratación durante un período de tiempo, variable según la intensidad de carbonatación y perfección del recubrimiento. Al romperse éste y producirse la hidratación, el CO_3Ca que forma parte del recubrimiento tiende a formar monocarboaluminato ($C_3A \cdot CO_3Ca \cdot 12H_2O$). Este compuesto se forma con preferencia a los sulfoaluminatos y al aluminato tetracálcico (17) y es considerado como menos soluble, inclusive que el CO_3Ca . El doble pico de 168°-186°C en la curva 1 de la fig. 20 indica la presencia simultánea de más de uno de los compuestos monocarboaluminato, monosulfoaluminato y aluminato tetracálcico hidratado. La carbonatación a fondo del carboaluminato conduce a su destrucción con formación de CO_3Ca , Al_2O_3 , H_2O y, tal vez, alguna proporción de $Al(OH)_3$ (14).

4. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos conducen a establecer las siguientes conclusiones, que explican y justifican los comportamientos observados:

- 1.º) En las curvas derivatométricas de los cementos anhidros, el pico situado en la región de 800°-870°C, primero del doble pico de alta temperatura, corresponde a la descomposición del carbonato cálcico, mientras que el segundo pico, en la región de 860°-950°C, corresponde a la descomposición de un carboaluminato anhidro.

2.º) Los carbo-silicatos anhidros pueden formarse por carbonatación de un hipotético compuesto intermedio, producto de la incompleta formación del C_3S y representado por $2C_2S.CaO$, o, mucho más lentamente, por la acción del CO_2 sobre el propio C_3S .

El compuesto $2C_2S.CaO$ generalmente es poco estable y tiene una fuerte tendencia a carbonatarse, dando un producto hidráulicamente inactivo en las condiciones normales y en autoclave.

3.º) La carbonatación del compuesto intermedio da origen a un carbo-silicato de composición análoga o próxima a la espurríta ($2C_2S.CO_3Ca$), mientras que su hidratación en autoclave conduce a la formación de calcio-chondrodita [$2C_2S.Ca(OH)_2$].

4.º) En las condiciones normales el compuesto intermedio $2C_2S.CaO$ se carbonata por meteorización antes del amasado y utilización del cemento o bien se hidrata en las primeras edades, probablemente a $Ca(OH)_2$ y geles tobermoríticos. En determinados casos, sin embargo, por encontrarse en relativa abundancia en el cemento, ser éste muy reciente o estar estabilizado por la presencia de algún componente, como el MgO , en disolución sólida, el compuesto intermedio puede no haberse carbonatado ni hidratado a la temperatura ambiente durante las 24 horas de permanencia en el molde, antes del ensayo de autoclave. En esas circunstancias la hidratación transcurre en el interior del autoclave, con formación de calcio-chondrodita y gran aumento de volumen por la estructura $\gamma-C_2S$ de esta última.

5.º) En el cemento hidratado y carbonatado coexisten dos clases de carbo-silicatos: los anhidros y los hidratados. Los primeros, del tipo espurríta, se descarbonata y dan el pico DTG a temperaturas más elevadas que el CO_3Ca (calcita o aragonito), mientras que los segundos se descomponen a temperatura inferior que el CO_3Ca . Los carbo-silicatos hidratados, probablemente están constituidos por silicatos cálcicos muy polimerizados de composición poco definida y conteniendo grupos OH y algunos de los tipos $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$ $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O-Ca- \end{matrix}$ o análogos. Durante la descomposición térmica de estos últimos, la salida de H_2O y de CO_2 parece ser, en parte, simultáneamente, no existiendo una neta discriminación entre la salida de cada uno de ellos.

6.º) La carbonatación de los aluminatos cálcicos anhidros conduce a la formación de un recubrimiento superficial que retrasa la hidratación de los aluminatos. Al romperse este recubrimiento y producirse la hidratación a la temperatura ambiente, se forman monocarboaluminatos hidratados ($C_3A.CO_3Ca.12H_2O$), en proporción al CO_3Ca presente, con preferencia a los otros aluminatos cálcicos y sulfoaluminatos hexagonales.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. C. CUBAUD, M. MURAT: Rev. Mat. número 609, junio 1966.
- (2) B. COURTAULT: Rev. Mat. núms. 569 al 573, febrero-junio 1963.
- (3) P. LONGUET: Rev. Mat. núms. 537 al 540, junio-septiembre 1960.
- (4) AMAFUJI y TSUMAGARI: Symp. Tokio Vol. I p. 136. 1968.
- (5) F. STEUERWALD, P. HACKENBERG y H. SCHOLZE: Zement-Kalk-Gips, n.º 12. 1970.

- (6) V. LACH: Informe 1.^a Reunión RILEM para el estudio de la Carbonatación. París, Marzo 1971.
- (7) R. KONDO, M. DAIMON y T. AKIBA: Symp. Tokio. Vol. III. p. 402. 1968.
- (8) K. P. KACKER, R. C. SATIYA y D. CHANDRA: Zement-Kalk-Gips, n.º 1. 1972.
- (9) R. C. MACKENZIE: Ed. The Differential Thermal Investigation of Clays. London 1957.
- (10) L. BLONDIAU: Rev. Mat. núm. 546. Marzo 1961.
- (11) H. F. W. TAYLOR: Ed. The Chemistry of cements. London 1964. Vol I. págs. 208 y 222.
- (12) D. M. ROY, J. A. GARD, A. W. NICOL y H. F. W. TAYLOR: (1960) Nature Lond. 138, 1187.
- (13) J. BENSTED y S. PRAKASH VARMA: Silicates Industriels-1, 1974.
- (14) T. VAZQUEZ, F. TRIVIÑO y A. RUIZ DE GAUNA: Mat. Constr. núm. 158. Abril-junio 1975.
- (15) J. NORMAN MAYCOCK y JAN SKAINY: Cement and Concrete Research Vol. 4. p. 69-76. 1974.
- (16) T. VAZQUEZ y A. RUIZ DE GAUNA: XVII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química. Alicante, octubre 1975.
- (17) SELIGMANN y GREENING: Symp. Washington. Vol I, p. 408. 1960.