

# Hidratación inicial del clínker

P. KITTL\* y J. H. CASTRO\*

## RESUMEN

Usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se estudió el comienzo de la hidratación de una muestra de clínker pulida. Los resultados obtenidos no concuerdan con el modelo de Williamson de la solidificación del cemento, siendo más natural pensar una solidificación por crecimiento continuo y no a partir de una solución sobresaturada.

## INTRODUCCION

Williamson (1-2) propuso un modelo basado en la solidificación a partir de una solución sobresaturada, con el objeto de explicar el endurecimiento (solidificación) del cemento. Sin embargo no está de acuerdo la baja solubilidad en agua de los silicatos de calcio y el crecimiento de la tobermorita (SCH)\*\* o de la portlandita (CH) a partir de un medio sobresaturado. Este proceso de crecimiento cristalino por crecimiento dendrítico múltiple es muy común en metales que solidifican a partir del metal fundido, pero parece no tener nada que ver con la solidificación del hormigón. Fue con el objeto de comparar esta teoría con la realidad que se efectuó este trabajo. Puesto que, de acuerdo con la teoría de Williamson, es poco probable que poniendo en contacto clínker con agua donde no pueda formarse una solución sobresaturada, se formen los productos conocidos de la hidratación, esta experiencia es la que se realizó sistemáticamente.

## PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se prepararon dos tipos de muestras, con el propósito de obtener información sobre el mecanismo de hidratación de los componentes del clínker:

Muestra 1:  $C_3S$  en una matriz de  $C_4AF$ .

Muestra 2:  $C_2S$  en una matriz de  $C_4AF$ .

\* Instituto de Investigaciones y Ensayos de Materiales (IDIEM), Laboratorio de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas - Universidad de Chile, Casilla N.º 1420, Santiago, Chile.

\*\* La composición de los componentes del cemento se representan, como es común en la química del cemento, como suma de óxidos cuyas fórmulas abreviadas son:



Estas muestras fueron pulidas cuidadosamente con una mezcla de alúmina y kerosen y posteriormente atacadas durante 1, 2, 3 y 6 minutos con agua corriente y agua quieta. Por ataque con agua corriente entendemos hacer incidir un chorro suave de agua sobre la muestra durante el tiempo determinado, y por ataque con agua quieta la inmersión en un vaso de precipitado con agua durante el tiempo determinado. La muestra 1 fue también expuesta al aire durante un mes. Luego del ataque las muestras fueron secadas con una corriente de aire caliente y posteriormente metalizadas con una aleación de 60 % oro y 40 % paladio y observadas en un microscopio electrónico Cambridge Stereoscan de barrido (SEM).

## RESULTADOS

Durante el ataque con agua hubo formación de SCH y CH. Estas formaciones fueron directamente detectadas con microscopía óptica (3), después del ataque con agua y la posterior metalización en alto vacío. Las muestras atacadas con agua quieta mostraron con microscopía óptica colores de interferencia, lo cual es posible suponiendo el crecimiento de una capa tipo gel. En cambio en las atacadas con agua móvil (corriente) se pudieron observar pequeños cristalitas cuya morfología no resulta clara en microscopía óptica.

En las muestras atacadas con agua quieta no se pudieron detectar, en la observación con microscopía de barrido (figs. 1-6), las fases constitutivas del clínker. Esto está de acuerdo con la observación de microscopía óptica que se interpreta como el crecimiento de una capa del tipo gel, no resuelta por el microscopio de barrido electrónico. Esta capa no puede ser otra cosa que el crecimiento incipiente de tobermorita (SCH). Sobre esta capa de tobermorita crecen desde el primer momento (fig. 1), y a veces con una forma

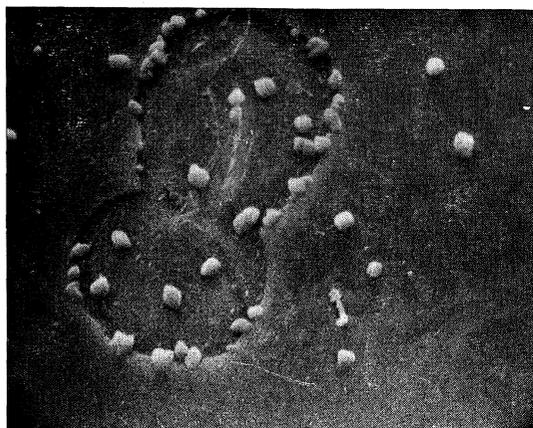


Fig. 1.—Muestra 1: Con  $C_3S$ , hidratada con agua quieta durante 2 minutos. Inclusión de C, rodeada por CH producido por la hidratación. 2.000  $\times$ .

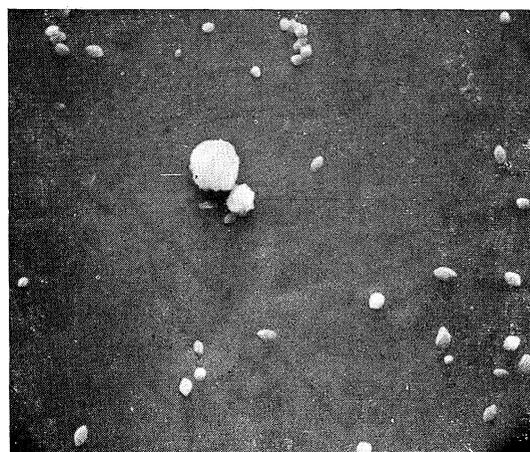


Fig. 2.—Muestra 1: Con  $C_3S$ , hidratada con agua quieta durante 3 minutos. Matriz con rayas de pulido cubierta con una capa de SCH y cristales de CH abundantes. 2.150  $\times$ .

muy regular (fig. 6), cristales de portlandita. La estructura de estos cristales es diferente si se trata de la muestra 1 ó 2. La portlandita que crece, por acción del agua quieta, sobre la muestra con  $C_3S$  (muestra 1), es de forma irregular (figs. 1, 2 y 4); mientras que la que crece sobre las muestras con  $C_2S$  (muestra 2) tiene forma regular (figs. 3, 5 y 6).

En las muestras atacadas con agua en movimiento (corriente), (figs. 7-10), la capa tipo gel es barrida y las fases del clinker se notan muy bien (figs. 7 y 8). En cambio los cristales de CH no aparecen hasta los 3 minutos y tienen una estructura laminar (figuras 9 y 10).

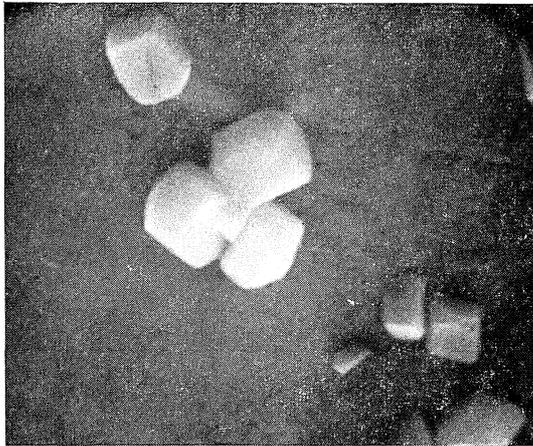


Fig. 3.—Muestra 2: Con  $C_2S$ , hidratada durante 3 minutos con agua quieta. Matriz cubierta con una capa de SCH y cristales bien formados de CH. 12.000  $\times$ .



Fig. 4.—Muestra 1: Con  $C_2S$ , hidratada con agua quieta durante 6 minutos. Cristales mal formados de CH sobre una capa de SCH. 5.400  $\times$ .

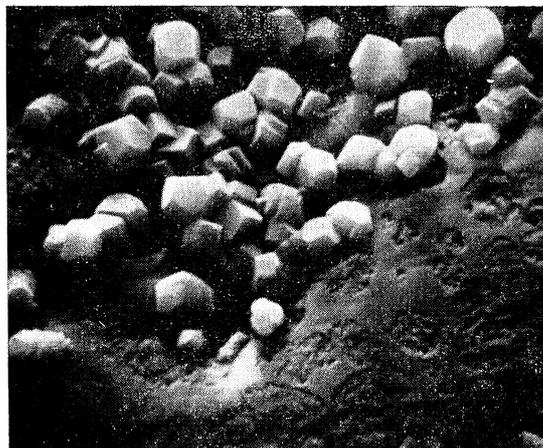


Fig. 5.—Muestra 2: Con  $C_2S$ , hidratada con agua quieta durante 6 minutos. Cristales de SCH sobre una matriz de cubierta de SCH; todavía se observan los nódulos de  $C_2S$  bajo la capa de SCH. 6.250  $\times$ .

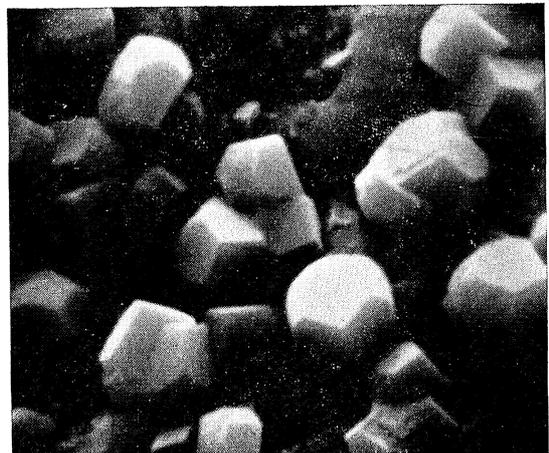
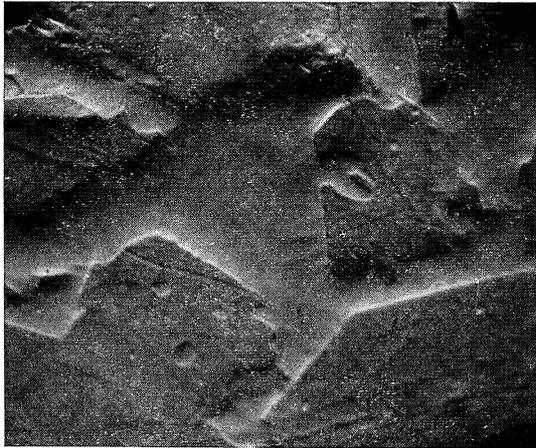
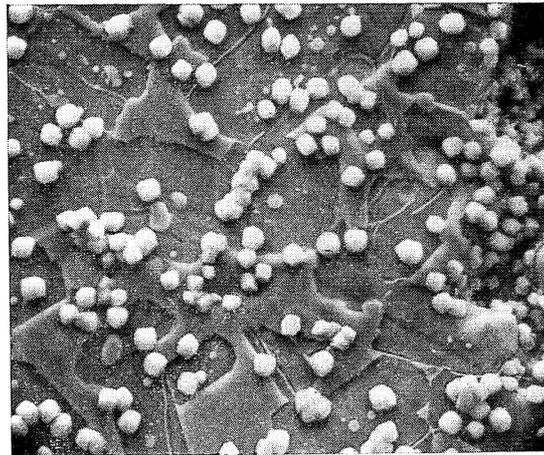


Fig. 6.—Muestra 2: Con  $C_2S$ , hidratada con agua quieta durante 6 minutos. Cristales muy bien formados de CH. 12.500  $\times$ .

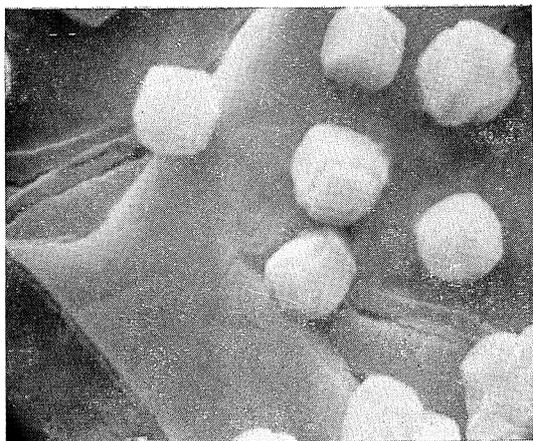
En la muestra atacada con aire húmedo se puede observar (fig. 11) el crecimiento de tobermorita en forma de cigarros.



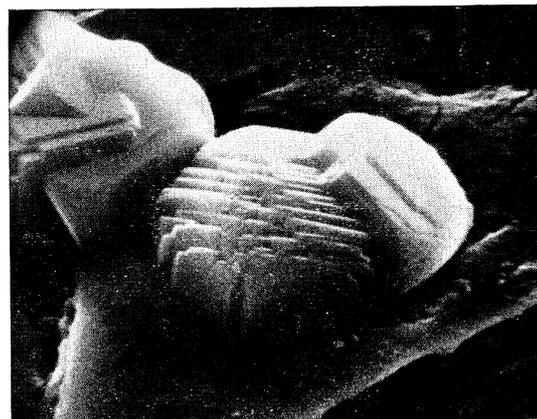
**Fig. 7.**—Muestra 1: Con C<sub>3</sub>S, hidratada con agua corriente durante 1 minuto. No existe capa de SCH y se ven claramente los cristales de C<sub>3</sub>S con algunas rayas de pulido. 2.400 ×.



**Fig. 8.**—Muestra 2: Con C<sub>3</sub>S hidratada con agua corriente durante 3 minutos. Multitud de cristales de CH sobre una matriz sin SCH. 1.100 ×.



**Fig. 9.**—Muestra 2: Con C<sub>3</sub>S, hidratada con agua corriente durante 3 minutos. Cristales de CH bastante bien formados, aunque como agregaciones de láminas. 5.400 ×.



**Fig. 10.**—La misma muestra que las figuras 8 y 9, pero mayor aumento. 10.000 ×.



**Fig. 11.**—Muestra 2: Con C<sub>3</sub>S, rota e hidratada al aire durante un mes. Se ven láminas de CH y filamentos de SCH. 2.000 ×.

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados experimentales obtenidos, que muestran el crecimiento de cristales de portlandita y tobermorita en medios muy diluidos, como el agua quieta, y en medios casi a dilución nula, como el agua corriente y el aire húmedo, no están de acuerdo con la idea del crecimiento de cristales a partir de una solución sobresaturada. Así resulta que la idea de Williamson, probablemente es aceptable al estudiar la solidificación (hidratación) de pastas no aceptable en el caso presente, y como no es posible que la hidratación se realice de manera diferente en ambos casos, la teoría de Williamson debe ser desechada.

Así parece que la hidratación de los componentes del clínker sigue un proceso controlado por la difusión (4). Probablemente los cristales de portlandita crecen atrapando iones de calcio que quedan libres en la interfase clínker-SCH y que difunden a través de la capa de SCH cuando ésta existe y la capa de SCH crece desde el clínker, al cual llega el agua por difusión a través de esa misma capa.

También debemos hacer notar que la unión entre el clínker y la portlandita es bastante fuerte, mientras que la unión entre la tobermorita y el clínker es débil.

La diferente morfología de los cristales de portlandita necesita de mayores investigaciones.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su gratitud al profesor W. J. Knapp del Departamento de Materiales de la Universidad de California; se agradece también la ayuda del programa Chile-California. Y finalmente a la Sra. Mariana Ramos por haber realizado el trabajo fotográfico.

## REFERENCIAS

- (1) R. B. WILLIAMSON: en Solidification of Portland Cement, *Progres in Material Science*, 15, N.º 3 (1972).
- (2) R. B. WILLIAMSON: *J. Crys. Growth*, 3, 4 (1968), 787-794.
- (3) P. KITTL: trabajo en publicación.
- (4) R. KONDO y S. UYEDA: *Kinetics and Mechanisms of the Hydration of Cements y Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Part II Hydration of Cements, Tokyo (1968)*, 203-255.