Materiales de Construcción Vol. 24, nº 154 Abril, mayo, junio de 1974



Resumen bibliográfico de los trabajos de investigación sobre el tema inserto, llevados a cabo por: P. K. MEHTA, Asistant Prof. of Eng. Civil

A. KLEIN, Research Eng. and Lecturer in Civil Eng. Univer. California, Berke'y

RAFAEL TALERO MORALES, Lcdo. en Ciencias Químicas

I.E.T.c.c.

INTRODUCCION

Los sistemas que implican la formación de sulfoaluminatos cálcicos hidratados pueden llegar a ser cada vez más importantes para la industria del cemento en virtud de su aplicación, mediante mezclas apropiadas, en los hormigones expansivos, los cuales están siendo investigados en el sentido de reducir el agrietamiento por retracción así como para la obtención de unidades estructurales químicamente pretensadas.

Aunque existen varios sulfoaluminatos cálcicos hidratados, hasta ahora todo el mundo ha estado de acuerdo con los descubrimientos de Lerch y sus colaboradores (1), los cuales dicen que como fases estables en las soluciones acuosas sólo se encuentran los hidratos alumínico-cálcicos mono y trisulfatados, respectivamente.

Antes de continuar hemos de hacer constar que las abreviaturas-patrón utilizadas por los químicos para los materiales cementicios son las siguientes:

Es evidente el desacuerdo existente entre varios investigadores sobre el origen de las expansiones concurrentes en la formación del monosulfato hidrato, pues mientras que Mikhailov (2) mantiene la teoría de que la formación del monosulfato hidrato no es la más importante en el origen de la expansión, Chatterji y Jeffery (3) proponen, por el contrario, que bajo ciertas condiciones, dichas reacciones, que implican la formación de monosulfato hidrato, podían ser expansivas.

Lo dicho anteriormente no ocurrió con el trisulfato hidrato, cuya característica expansividad fue puesta de manifiesto en 1892 por un científico alemán, Michaelis, aunque no obstante, y hasta 1944, no se hizo y puso de manifiesto tentativa alguna para explotar este hecho con fines útiles, como es el objetivo de este trabajo de investigación, merced a los ingenieros franceses Lossier y Caquot (4). Sin embargo, gracias al descubrimiento de mejores medios de control de las velocidades de expansión por Mikhailov, (2) y (5), en U.R.S.S. y por Klein y Troxell, (6), en U.S.A., recientemente se ha logrado una acertada utilización de los cementos expansivos, basada en la formación de trisulfato hidrato.

Las condiciones bajo las cuales se forman los hidratos de sulfoaluminato cálcico requieren la presencia ineludible del aluminato cálcico e iones sulfato, no existiendo requisito alguno en cuanto a los orígenes o fuentes de tales iones, por lo que los investigadores han utilizado una gran variedad de materiales para hacer cementos expansivos de aplicación en hormigones.

Los cementos expansivos puestos en práctica en la Universidad de California, como informaron Klein y Troxell, (6), son mezclas de cemento portland con un componente expansivo el cual consta de proporciones adecuadas de $C_4A_3\overline{S}$, $C\overline{S}$ y cal. El sulfoaluminato cálcico anhidro, $C_4A_3\overline{S}$, como única fuente de alúmina en el componente expansivo, ejerce un marcado control sobre la velocidad y magnitud de la reacción expansiva originada por la formación del trisulfato hidrato.

Kalousek, (7), Jones, (8), D'Ans, (9) y Eitel, (10) han contribuido considerablemente a nuestro conocimiento actual acerca de la formación de los hidratos de sulfoaluminato cálcico en soluciones acuosas de AC_3 , sulfato alumínico, sulfato cálcico, hidróxido cálcico, etc.

De entonces a ahora, es de todos bien sabido que las características fisicoquímicas de los productos de reacción pueden variar con los reaccionantes, con los procedimientos de fabricación o amasado de los mismos y con la relación agua/cemento empleados; por todo lo cual la presente investigación se llevó a cabo con el único y absoluto propósito de reunir toda la información posible acerca de la naturaleza y cantidades respectivas de cada uno de los hidratos formados cuando los componentes expansivos, originados a base de varias proporciones de $C_4A_3\overline{S}$, $C\overline{S}$ y cal, se hidratan con relaciones agua/sólido similares a las usadas en la práctica, es decir, bajas.

Otro punto también explorado, y por ende tenido en cuenta en este trabajo, ha sido la marcha del aumento relativo de volumen específico de los materiales anhidros e hidratados con el fin de poder averiguar cúal o cuáles de los hidratos formados producían reacciones expansivas, y si la creación, bajo determinadas condiciones, (3), de fuerzas expansivas, se debe o no a los cambios de volumen implicados. Se espera y desea que las observaciones y conclusiones habidas de este trabajo sean lo suficientemente útiles como para estimular además posteriores trabajos de investigación sobre estos temas encaminados a conseguir una mayor y mejor compresión de todo ello, así como un control más estrecho y preciso del comportamiento de los cementos expansivos.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales empleados

Los componentes expansivos empleados en la investigación fueron los siguientes:

ð

- a) Sulfoaluminato cálcico.
- b) Sulfato cálcico.
- c) Cal.

El sulfoaluminato cálcico (C_4A_3S) fue descubierto por Klein y Troxell, (6); después fue Fukuda, (11) el que por vez primera proporcionaba la composición química precisa del mismo para, y finalmente, ser Halstead y Moore, (12), los que investigaran su estructura cristalográfica.

La obtención del componente expansivo implica la clinkerización de un crudo obtenido al mezclar caliza, bauxita y yeso en las proporciones deseadas, a temperaturas comprendidas entre 1.300° y 1.400° C, seguida de una molturación del clínker obtenido hasta que éste tenga una superficie específica "Blaine" de $2.700 \text{ cm}^2/\text{g}$, aproximadamente.

Con el fin de obtener en esta investigación los mismos compuestos constituyentes de las composiciones expansivas, se decidió hacer $C_4A_3\overline{S}$ puro, $CaSO_4$ puro y CaO puro en pequeñas cantidades en un horno Globar que alcanzaba una temperatura de 1.350°C, aproximadamente. El primero de ellos fue preparado intermoliendo, en proporciones estequiométricas, $CaCO_3$, $CaSO_4$. H_2O y $Al_2O_3.3H_2O$ en calidad reactiva y fundiendo la mezcla cruda a 1.350°C sobre una solera de periclasa. El material así fundido y obtenido fue a continuación estudiado por difracción de rayos X y por microscopio petrográfico con objeto de averiguar si era elevado, como se esperaba, el grado de pureza del $C_4A_3\overline{S}$ obtenido.

Finalmente, fue molido a 2.700 cm²/g y almacenado en frascos estancos al aire con el fin de evitar la posible hidratación y carbonatación del mismo. El CaO y el CaSO₄ fueron obtenidos mediante calcinación a 1.300°C en una navecilla de periclasa de reactivos de calidad CaCO₃ y CaSO₄.2H₂O, respectivamente. Estos materiales calcinados se molieron hasta tener una finura de superficie específica "Blaine" de 4.000 cm²/g, aproximadamente. Tales materiales también se almacenaron en frascos estancos al aire.

Ya que las razones molares C- \overline{S} en el trisulfato hidrato y en el monosulfato hidrato son 2 y 4 respectivamente, y las razones molares A- \overline{S} de los mismos son 1/3 y 1/1, también respectivamente, las mezclas mecánicas de varios componentes expansivos se hicieron utilizando adecuadas proporciones de compuestos puros con el fin de que la razón molar C- \overline{S} quede fijada alrededor de 2 y 4, y la razón molar A- \overline{S} varíe entre 0,2 y 1,25. La tabla 1 muestra las composiciones obtenidas, análisis de óxidos, y razones molares de 8 mezclas (de J a Q) preparadas convenientemente.

En esta investigación se incluyen además, dos composiciones: la (R) con superiores razones molares C- \overline{S} y A- \overline{S} , y la (\overline{S}) con inferior razón molar C- \overline{S} . También se incluyó el C₄A₃ \overline{S} puro para determinar sus productos de hidratación en ausencia de CaSO₄ y CaO. Para asegurarse que las mezclas eran homogéneas antes de la hidratación se mezclaron durante 1 hora en un mezclador de laboratorio, con lo cual se hizo inevitable una pequeña hidratación y carbonatación de tales productos, causa por la cual, y al final de la misma, cada una de las distintas mezclas homogeneizadas se recalcinaron a 1.000°C, en sendas cápsulas de platino, con lo que, a continuación, el posterior análisis por difracción de rayos X no indicó la presencia de carbonato ni hidróxidos cálcicos.

Procedimientos de trabajo

Un breve repaso del modo con que se practica el amasado del hormigón expansivo en la Universidad de California nos pondrá de manifiesto la gran semejanza existente entre el mismo y los procedimientos de amasado emprendidos y empleados en esta investigación para la hidratación de las pastas.

Composiciones preparadas, análisis químicos y relaciones molares de las mezclas J a T

Designación _	Compos	siciones prepara	adas (%)		Análísis (%)		Relación molar C/S A/S 2,0 0,20 2,0 0,50 2,5 1,00	
	C ₄ A ₃ S	CS	с	CaO	Al ₂ O ₃	SO3	C/S	A/S
J	20	60	20	52	10	38	2,0	0,20
к	45	45	10	46	22	32	2,0	0,50
L	60	30	10	43	32	25	2,5	1,00
М	75	25	0	42	41	17	2,0	1,25
N	10	45	45	67	5	28	3,5	0,20
0	34	33	33	59	17	24	3,6	0,50
Р	50	20	30	55	25	20	4,0	1,0
Q	60	20	20	50	30	20	3,7	1,25
R	45	10	45	62	22	6	8,0	1,5
S	50	50	0	39	25	36	1,6	0,5
Т	100	0	0	37	50	13	4,0	3,0

TABLA 2

Picos seleccionados para el análisis semicuantitativo de las fases, por DRX

Fase	$CuK\alpha$ (deg 2 θ)	d (Å)	
C ₄ A ₃ S	33,8	2,65	
cs	31,4	2,85	
C	37,4	2,40	
СН	34,1	2,63	
Trisulfato hidratado	15,8	5,61	
Monosulfato hidratado	31,1*	2,87	
Fase M hidratada	31,1*	2,87	

Luego, según ellos, y respecto al criterio seguido para calcular la cantidad de agua necesaria para la hidratación de tales pastas, en este caso se ha de tener en cuenta que:

- Según las investigaciones de Klein y sus colaboradores, (13), sobre el efecto de varios factores en los esfuerzos de compresión y expansión de barras de hormigón expansivo, la cantidad de agua empleada para el amasado fue del 34 al 45 % en peso del material cementante total, siendo conservados los hormigones obtenidos en cámara húmeda a 70°F durante 6 horas a partir del momento en que se enmoldaron.
- Según los trabajos de Lin y Klein, (14), encaminados a la obtención de tubos de presión prefabricados con hormigón expansivo amasado con un 31 a 32,5 % en peso del agua del material cementante total y exponerlos a continuación al curado de cámara húmeda a 70°F durante 6 horas después de haberlos moldeado.
- Según las investigaciones realizadas por Klein y Bertero, (15), sobre el "creep"* característico del hormigón expansivo en barras prismáticas hechas con un 30 % de agua por unidad de peso de material cementante y conservadas en cámara húmeda de 6 a 8 horas después de haber sido moldeadas.

^{*} Creep: Fluencia, relajación.

Estos datos presentados, (13), (14) y (15), demuestran que con el entorno de porcentajes extremos, del 30 al 45 % que engloba cada uno de los subentornos parciales de cada caso citado, se alcanza un valor de expansión bastante importante dentro de los tres primeros días de hidratación; por consiguiente las composiciones de la presente investigación fueron hidratadas con un 40 % de agua por peso de sólidos, con lo cual se situaban dentro del entorno indicado, y a continuación conservadas en cámara húmeda a 70°F, después de enmoldadas, durante 6 horas.

Los detalles del amasado, vaciado y moldeado de las distintas composiciones de materiales expansivos preparadas en esta investigación, así como los detalles referentes a la preparación de las probetas para varios ensayos y manejo operatorio necesario para la difracción de rayos X, ATD, etc., figuran en el Apéndice A.

Tanto los materiales anhidros como las pastas hidratadas a varias edades, fueron colocados siempre en el portamuestras de manera similar para la difracción de rayos X, bajo idénticas condiciones del equipo, con el fin de que las alturas relativas de los picos seleccionados se pudieran utilizar para la estimación semicuantitativa de las diferentes fases presentes.

La selección de los picos para la correlación semicuantitativa se hizo bajo las siguientes consideraciones:

- El pico seleccionado para representar una fase no sería común a ninguna otra fase presente.
- El pico seleccionado no estaría sometido excesivamente a orientación preferente.

RESULTADOS OBTENIDOS. COMENTARIOS Y DISCUSIONES

Se registraron los datos de los análisis de difracción de rayos X, del agua total combinada y del volumen específico de las probetas, obtenidas de cada una de las diferentes composiciones de J a T, realizadas a edades de cero horas (composición anhidra), 6, 12, 24, 48 y 72 horas.

- La correlación semicuantitativa de cada uno de los puntos característicos de las composiciones J, K, M y Q está representada en las figuras 1 a 4.
- Las alturas de pico de los diagramas de rayos X correspondientes a los hidratos, formados a edades de 6, 24 y 72 horas, están resumidas en las tablas 3 y 4; en dichas tablas se ha resumido, de igual manera, el aumento porcentual de volumen de las composiciones anhidras e hidratadas.
- Sólo los hidratos de edades 6, 24 y 72 horas fueron sometidos a ATD; de ellos, los termogramas resultantes de las composiciones J, K, M y Q han sido reproducidos en las figuras 5 a 8.

Antes de discutir los cambios de los compuestos anhidros durante la hidratación, los hidratos formados y su correlación con el volumen total específico del material a diversas edades, es necesario delimitar la naturaleza de los hidratos formados, así como las bases necesarias para la más perfecta y completa interpretación de los resultados de rayos X y ATD.



Fig. 1—Picos seleccionados de la mezcla J, en RX, volúmenes específicos y agua combinada a diferentes intervalos.



Fig. 2.—Picos seleccionados de la mezcla K, en RX, volúmenes específicos y agua combinada a diferentes intervalos.



Fig. 3.—Mezcla M, hidratada, altura de picos seleccionados, volumen específico y agua combinada a diferentes intervalos.



Fig. 4.—Mezcla Q, hidratada, alura de picos seleccionados, volumen específico y agua combinada a diferentes intervalos.



Fig. 5. Termograma de la mezcla hidratada J.



Fig. 6.—Termograma de la mezcla hidratada K.



Fig. 7-Termograma de la mezcla hidratada M.

 $\begin{array}{c} {\rm TABLA} \quad 3\\ {\rm Efecto} \ originado \ en \ los \ productos \ de \ hidratación \ de \ las \ composiciones, \ cuya \ razón \ molar\\ {\rm C}/\overline{\rm S} \ es \ casi \ 2,0, \ al \ aumentar \ la \ razón \ molar \ {\rm A}/\overline{\rm S} \ de \ 0,2 \ a \ 1,25 \end{array}$

	Relación molar		Altura los p de	a relati icos el I trisulf	iva de egidos fato	Altu los de	ra rela picos e monos	tiva de legidos ulfato	Altura los pi la fas	a relati cos eleg e M hij	va de gidos de dratada	Altu los	ra rela picos e le Ca(C	tiva de legidos)H),	Aum de v mez	ento po olumen clas ai	rcentual de las nhidras
Composición	C/S	A/S													Jacobia Contraction of Contraction o		
	6 h	24 h	72 h	6 h	24 h	72 h	6 h	24 h	72 h	6 h	24 h	72 h	6 h	24 h	72 h		
J	2,0	0,2	4	18	23	_	-					21	12	9	29	55	57
к	2,0	0,5	16	40	41				3			3			24	48	50
L	2,5	1,0	13	25	21		•	•		2	5	5			28	41	39
М	2,0	1,25	7	18	29				5	2					18	29	35
S	1,6	0,5		26	33					3					13	26	29

TABLA 4

Efecto originado en los productos de hidratación de las composiciones, cuya razón molar C/\overline{S} es casi 4,0, al aumentar la razón molar A/\overline{S} de 0,2 a 1,25

Relaci Composición C/S	Relación molar		Altur los j del	ra relat bicos el I trisulf	tiva de egidos ato	Altu Ios de	ira rela picos e monos	itiva de elegidos sulfato	Altur Ios p Ia fa:	ra relat icos ele se M h	tiva de gidos de idratada	Altu Ios	ura rela picos e de Ca(tiva de elegidos OH) ₂	Aum de v me:	ento po volumen zclas a	rcentual de las nhidras
	A/S	6 h	24 h	72 h	6 h	24 h	72 h	6 h	24 h	72 h	6 h	24 h	72 h	6 h	24 h	72 h	
N	3,5	0,2		7	8		, -					50	52	40	25	50	44
0	3,6	0,5	5	20	26			4	3			27	30	20	26	51	53
P	4,0	1,0	15	12	11			•	3	10	19	17	9	4	32	37	42
Q	3,7	1,25						-	8	19	15	4			19	28	31
т	4,0	3,0								13	15				4	10	10
R*	8,0	1,5					3	35	3	13		29	38	29	23	42	45

* La composición R es fuera de serie.

Hidratos formados. Su identificación

Ya se ha dicho que los hidratos estables proporcionados por el sistema cuaternario C-A- \overline{S} -H en pastas acuosas son el trisulfato hidrato y el monosulfato hidrato (1); por ello se decidió sintetizar tales compuestos mediante la hidratación de apropiadas composiciones molares conteniendo C₄A₃ \overline{S} , C \overline{S} y CaO, con lo que, de esta manera, se pudieron obtener las gráficas-patrón de rayos X y ATD de tales compuestos las cuales iban a ser datos aplicables en la presente investigación.

La gráfica de difracción de rayos X del trisulfato puro sintetizado de esta manera es comparada en la tabla 8 a los datos de difracción proporcionados sobre tal compuesto por el National Bureau of Standards, (16).

Para confirmar su presencia en una composición dada de hidrato, por difracción de rayos X, es adecuada y necesaria la aparición de tres picos, que son el 9,71 Å, 5,61 Å y 3,88 Å, eligiéndose estos picos por su mostrada estabilidad, aunque la humedad disminuya del 100 % al 12 %. Por otra parte, los picos que comprueban y demuestran la presencia del monosulfato hidratado (H_{12}) se presentan y originan a 8,92 Å y 4,46 Å. Estas representaciones de los espaciados basales de la estructura laminar y su cambio a valores de d inferiores se produce siempre que la muestra se pueda secar a humedades relativas inferiores al 33 %.

También se hizo un ensayo con el fin de obtener monosulfato hidrato puro a partir de la hidratación del $C_4A_3\overline{S}$, $C\overline{S}$ y CaO, en proporciones molares adecuadas, encontrándose que la probeta obtenida contenía una pequeña cantidad de trisulfato hidrato.

Las gráficas de difracción de rayos X debidas tan sólo al monosulfato hidrato con 12 y 7,5 moléculas de agua, respectivamente, se muestran en la tabla 9.

Respecto a los datos proporcionados por el ATD, ya se indicó en la figura 9(a) que en aquellas composiciones que contengan un elevado porcentaje de trisulfato hidrato cabe esperar un fuerte pico endotérmico hacia los 190° C y un débil pico endotérmico hacia los 270° C; por el contrario, la figura 9(b) pone de manifiesto que para aquellas otras composiciones que relativamente contengan cantidades más pequeñas de trisulfato hidrato el fuerte pico endotérmico se produce alrededor de los 150° C, mientras que el débil se produce hacia los 250° C.

La figura 9(c) muestra un termograma de la probeta conteniendo ambos tipos de hidratos mono y trisulfatados. Mediante la eliminación endotérmica debida al trisulfato hidrato, visto en la figura 9(b), queda un tramo endotérmico entre los 230° y 300°C, el cual se puede considerar perteneciente al monosulfato hidrato. En los distintos termogramas obtenidos se encontró, además, un pequeño pico o tramo endotérmico hacia los 450°C, el cual podría ser debido a la presencia de alguna mezcla combinada con la alúmina utilizada como diluyente en los ensayos ATD.

TEMPERATURA (°C)

Fig. 9.—Termograma del trisulfato hidratado y del monosulfato hidratado.

Por otra parte se espera que los hidratos del aluminato cálcico se pudieran formar con rapidez tras el agotamiento del $C\overline{S}$ en aquellas composiciones que contengan cantidades de sulfato relativamente bajas. Steinour, (17) tras revisar los trabajos realizados por muchos investigadores sobre el sistema C-A-H, puso de manifiesto que los hidratos más comunes presentes en sistemas acuosos son los siguientes: C₄AH₁₉, CAH₁₀, C₂AH₈ y $C_{3}AH_{6}$, de los cuales los tres primeros son miembros de la familia cristalina de estructura laminar-hexagonal. Todos estos hidratos fueron también preparados y sintetizados en este trabajo mediante las correspondientes reacciones de hidratación de composiciones anhidras apropiadas. La presencia de tales hidratos, así como la del CH y AH₃, se puede confirmar en medio húmedo mediante los siguientes picos de difracción de rayos X:

- el C_4AH_{19} por el 10,6 y 3,92 Å; - el CAH_{10} por el 14,3 y 7,16 Å;

--- el C_2AH_8 por el 10,7 y 5,3 Å;

- El C_3AH_6 por el 5,14 y 2,3 Å, haciendo constar que, a diferencia de los demás, éste último no es susceptible a los cambios de humedad;
- el CH por el 4,90 y 3,11 y 2,63 Å;
- el AH₃ se puede confirmar por un pico ancho a 4,34 Å, ya que su pico más fuerte a 4,82 Å es solapado por (002) el pico de la fase M hidrato; de igual manera su pico endotérmico de ATD a los 300°C es también solapado por la fase M hidrato.

La composición química de este nuevo compuesto, llamado en este informe fase M hidrato, se discutirá en el párrafo siguiente, habiéndosele llamado de esta manera porque al ser descubierto parecía en principio que fuera análogo al monosulfato hidrato.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) de alguna de las composiciones hidratadas puso de manifiesto la presencia de un hidrato cuya gráfica no coincidía con ninguna de las gráficas de difracción proporcionadas por los archivos de la A.S.T.M.; dicha gráfica de difracción se caracterizaba por unos picos fuertes a 9,54, 4,78, 2,87, 2,48 y 2,46 Å. Roberts, (18), indicó que los espaciados a 10,3 y 9,6 Å se han observado en algunas preparaciones de monosulfato hidrato, las cuales estaban todavía humedecidas por líquido madre.

Por otra parte Berman y Newman, (19), pusieron de manifiesto otras líneas pertenecientes al monosulfato hidrato húmedo (fresco), que son las de 9,5-10 Å, 5,7 Å y 4,7-4,9 Å, de donde se dedujo con prontitud que la composición química de la fase M hidrato fuerte posee una significativa diferencia con la correspondiente a la del monosulfato hidrato; por cuya razón fue preciso hacer con prontitud varias preparaciones con diferentes razones molares C/\overline{S} y A/\overline{S} (tablas 5, 6 y 7) para así poder obtener un diagrama de DRX completamente libre de líneas de otras fases conocidas.

Aunque este diagrama obtenido correspondía a la composición molar $C_4A_{11}\overline{S}$, se comprobó la presencia de una pequeñísima cantidad de AH_3 mediante la débil turbidez obtenida al introducir la probeta en ClH diluido. De aquí que mediante la difracción de rayos X se observara la deshidratación parcial de pastas de fase M hidrato, ya que comienzan a aparecer las primeras trazas de monosulfato hidrato cuando la pérdida al fuego de la muestra descendía al 45 % (correspondiente a 18 moléculas de agua). Se concluyó, por consiguiente, que la composición química de la fase M hidrato es aproximadamente $C_4A\overline{SH}_{18}$.

C/S Relación	A/S Relación	Hidratos detectados por RX☆ (curado durante 7 días a 21ºC)
2	1	Mayoría de trisulfato; algo de AH3
2	0,5	Mayoría de trisulfato
2	0,33	Sólo trisulfato
3	1	Mayoría de trisulfato y fase M
3	0,5	Moyoría de trisulfato y CH
3	0,33	Moyoría de trisulfato y CH
4	1	Principalmente fase M; algo de trisulfato
4	0.5	Principalmente trisulfato v CH
4	0.33	Principalmente trisulfato v CH
4	2	Mavoría de fase M. AH3
3	2	Mavoría de fase M v trisulfato, AH3
6	3	Mavoría de monosulfato; poca fase M. C2AH8, AH3
5	3	Mavoría de fase M, AH3
4	3	Mavoría de fase M, AH3

TABLA 5 Hidratos detectados en varias composiciones molares C/S y A/S empleadas para sintetizar la fase M-hidrato

* En todas las mezclas se halló algo de compuesto sin hidratar.

C/S Relación	A/S Relación	Hidratos detectados por RX∜ (curado acelerado; 6 días a 50°C)				
3,50	1,25	Trisulfato, fase M; algo de AH3				
3,50	1,50	Trisulfato, fase M; algo de AH3				
3,50	1,75	Trisulfato, fase M; algo de AH3				
3,50	2,00	Trisulfato, fase M; algo de AH3				
3,75	1,25	Mayoría fase M; algo de trisulfato y AH3				
3,75	1,50	Mayoría fase M; algo de trisulfato y AH3				
3,75	1,75	Mayoría fase M; algo de trisulfato y AH3				
3,75	2,00	Mayoría fase M; algo de trisulfato y AH₃				
4,00	1,25	Fase M y trazas de AH₃				
4,00	1,50	Fase M; algo de AH₃				
4,00	1,75	Fase M; algo de AH₃				
4,00	2,00	Fase M; algo de AH3				
5,00	2,00	Fase M; algo de AH3 y C3AH6				

Hidratos detectados en varias composiciones molares C/S y A/S empleadas para sintetizar la fase M-hidrato

* En todas las mezclas se halló algo de compuesto sin hidratar.

TABLA 7

Hidratos detectados en varias composiciones molares C/S y A/S empleadas para sintetizar la fase M-hidrato

C/S Relación	A/S Relación	Hidratos detectados por RX (curado acelerado; 8 días a 50°C)
4,00	1,10	Sólo fase M
4,00	1,20	Fase M; algo de AH3
4,00	1,25	Fase M; algo de AH3
4,25	1,10	Fase M; pequeña cantidad de C₃AH₀
4,25	1,20	Fase M; pequeña cantidad de C₃AH₀
4,25	1,25	Fase M; pequeña cantidad de C3AH6
4,50	1,10	Fase M; pequeña cantidad de C3AH6
4,50	1,20	Fase M; pequeña cantidad de C3AH6
4,50	1,25	Fase M; pequeña cantidad de C3AH6

A partir de este momento el material sintetizado se hizo extremadamente fino en tamaño de partícula, siendo solamente estable bajo condiciones húmedas, y no siendo, por el contrario, posible emplearlo para realizar con y en él un trabajo cristalográfico exacto y preciso mediante las actuales técnicas convencionales.

Basándonos en la suposición de la existencia de una estructura de capas hexagonales (porque los espaciados basales disminuían al secarlos), se empleó un método indirecto (tabla 8) para poder calcular las constantes reticulares.

Los datos tabulados (tabla 10) ponen de manifiesto que las 36 líneas observadas en las gráficas de difracción podían ser índices de un grado de concordancia, entre los espaciados-*d* calculados y observados, bastante bueno. Sin embargo, la existencia en algunos casos de pequeñas diferencias en los espaciados-*d*, así como de la división, en el diagrama de difracción observado, de alguno de los picos en dobletes, hizo suponer que la red cristalina, supuesta en principio, debería estar algo distorsionada y, por lo tanto, su estructura no podría ser hexagonal.

	Mehta y Klein		Nat. Bur. of Stds. (16)			
hki	d	1	d	J		
002 100 101 102 103	10,71 9,71 × 8,87 7,23 5,76	5 100 12 5 11	9,73 8,86 	100 12 		
110 112 200 104	5,61 × 4,98 × 4,86 4,70 ×	80 25 7 45	5,61 4,98 4,86 4,69 4,41	81 24 6 36 3		
203 114 210 204 212	4,02 3,88 × 3,67 3,60 3,48 ×	10 70 6 16 32	4,02 3,88 3,67 3,60 3,48	10 51 7 14 31		
213 300 116 220 304	3,26 3,24 3,02 2,81 2,77 ×	10 21 9 6 45	3,27 3,24 3,02 2,81 2,77	4 19 6 38		
222 310 008 312 216	2,712 2,688 2,616 2,566 ×	5 9 19 55	2,714 2,697 2,680 2,616 2,564	6 12 7 21 45		
313 224 400 118 306	2,527 2,490 2,430 2,422 2,408	6 4 2 4 12	2,524 2,487 2,434 2,422 2,401	4 3 2 2 10		
208 320 226 322 316	2,352 2,231 2,210 × 2,184 2,152	5 7 50 6 26	2,347 2,230 2,209 2,185 2,154	4 20 43 8 23		
323 410 412 324 413	2,130 2,124 2,079 2,059 2,033	4 6 3 6 1	2,130 2,124 2,081 2,062 2,033	2 5 4 5 1		
317 325 414 500 407	2,027 2,004 1,971 1,943 1,904	1 2 3 9 2	2,027 1,979 1,975 1,946 1,905	1 2 3 10 1		
503 2-1-10 322 421 422	1,875 1,854 1,843 1,828 1,828	1 7 5 3 3	1,875 1,853 1,845 1,829 1,829	2 6 8 4 4		
	1,789 1,763 1,748 1,723 1,705	2 5 1 2 4	1,786 1,768 	2 4 —		
	1,679 1,663 1,620 1,598 1,574	4 10 6 2 6				
	1,515 1,510 1,462 1,392	5 2 2 1				

 $T_{ABLA} \ 8 \\ Difracción \ de \ rayos \ {\bf X} \ de \ una \ muestra \ de \ 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O$

Taylo	r, (27)		Mehta	y Klein	
12	mols H ₂ O		ols H ₂ O	7,5	mols H ₂ O
8,92	Vs	8,93	Vs	8,93	vw
				8,18	VS
4,88	· • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	4,92	vw	4,84	vw
4,72	vw			4,72	w
				4,50	vw
				4,39	vw
				4,19	vw
4,46	S	4,46	vs	4,07	vs
3,99	S	4,00	S	3,75	vw
3,65	vw	3,65	vw	3,57	vw
2,87	VS	2,88	m	2,87	w
				2,79	w
		2,78	vw	2,76	vw
273	m	2 74	201	2 70	10/
2,60	111 V/W/	2,74	vv	2,70	VV \/\\/
2,00	••••			2,62	VW
				2 49	VW
				2.47	vw
2,45	s	2,45	m	2.43	w
2,41	ms	2,42	m	2.40	vw
2,35	vw	2,36	W	2,34	w
2,33	w	2,34	w	2,30	vw
2,25	w	2,26	vw	2,24	w
		0.02		0.4.4	
2.10		2,23	VW	2,14	vw
2,19	W	2,19	W	2,07	W
2.06	~	2,09	vw m	2,03	VW
2,00	111	2,07	111	1,90	VW
1,77	w	2,00	~~~	1,94	VW
1,90	vw	1,905	w	1,872	vw
1,82	m	1,826	w	1,757	vw
		1,816	vw		
		1,786	vw		
		1,763	vw		
1,66	ms	1,663	m	1,654	vw
				1,646	vw
		1,641	vw	1,624	vw
1,63	m	1,634	w	1,609	vw
1,58	vw	1,589	w		
1,55	vw	1,558	vw		
1,54	vw	1,542	vw		
1 44	10/				
1.42	v.w				
1.39	w				
1,37	vw				
1,35	vw				

Difracción de rayos X de una muestra de monosulfato hidrato

	d Epa	cio (Å)	Intensidad
hki	Calculado	Obervado	relativa observada
001	9,54	9,54	Vs
002	4,79	4,78	vs
102	4,06	4,08	mv
200	3,79	3,76	m
_ 003	3,18	3,18	vw
120	2,87	2,87	S
121	2,75	2,75	[,] m
122	2,46	2,48	ms
203	2,45	2,46	ms
004	2,39	2,35	mw
104	2,285	2,308	
		2,285 🔇	mw
123	2,134	2,135 '	m
131	2,056	2,043	w
204	2,027	2,017	w
005	1,918	1,911	Ŵ
400	1,897	1,890	
		1,879	W
124	1,840	1,836	w
223	1,809	1,801	w
231	1,713	1,711	vw
140	1,657	1,660	
			mw
141	1,633	1,635	
			mw
006	1.589	1.596	w
133	1 582	1 581	
142	1.566	1.569	**
		1 564	w
233	1,529	1.535	vw
500	1.519	1.524	w
404	1 488	1 487	VW
1/13	1 471	1,474	1044
240	1.434	1.437	•••
	.,	1 435	w
241	1.418	(,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	
	.,	1 430	w
105	4.207	1,420	
125	1,396	1,396	
			w
242	1,374	1,377	
			w

Comparación entre los espacios interplanares de la fase M-hidrato calculados y observados

Esta posibilidad nada tiene de sorprendente en cuanto se suponga y admita necesaria la presencia de algo de AH_3 , con el fin de proporcionarle a la elucubrada red cristalina de

la fase M hidrato aquella estabilidad necesaria que por sí sola no tiene. La fase M hidrato se pudo observar como fase estable en los hidratos de composiciones P, Q y T (C/S = = 3,6-4,0; A/S $\ge 1,0$), los cuales contienen AH₃ como se pudo comprobar mediante el ensayo de solubilidad en ClH. Lea (20), de hecho, ha especulado sobre la posibilidad de que la estructura del monosulfato hidrato pueda ser monoclínica.

Los termogramas de las figuras 10(a) y 10(b) pertenecen a los sulfoaluminatos hidratos, preparados por hidratación $C_4 \overline{ASH}_{18}$ y $C_4 \overline{ASH}_{12}$, respectivamente, mientras que el de la figura 10(c) pertenece al sulfoaluminato hidrato, preparado por precipitación de soluciones diluidas, $C_4 \overline{ASH}_{12}$.

Según el ATD, las más importantes diferencias existentes entre la fase M y el monosulfato hidrato estriban en que aquélla presenta un gran pico endotérmico a los 150° C y una incrementada intensidad del mismo a 300° C.

Fig. 10.—Termogramas de C4ASH18 y C4ASH12.

Velocidades de desaparición de la fase anhidra y de formación de hidrato

Esta investigación no tuvo por objeto determinar las velocidades absolutas de hidratación de diferentes compuestos; no obstante, del desarrollo de la misma, cabe la posibilidad de extraer algunas conclusiones de indudable interés. Así, por ejemplo, en las composiciones anhidras conteniendo CaO era evidente que la hidratación del CaO se verificaba mucho más rápidamente que la del resto del material, por lo que después de 6 horas de hidratación solamente en algunos casos (composiciones K, P, Q y R) se detectaba una pequeña cantidad de CaO, mientras que después de las 12 horas de hidratación no se detectaba en alguna de las composiciones nada en absoluto de CaO ni de cualquier otra cosa todavía anhidra, o sea, que todo el material se había hidratado; de aquí, que después de las primeras 6 horas de hidratación en todas las composiciones que contenía CaO se detectara la presencia de $Ca(OH)_2$, aunque en algunos casos, tales como en las comoposiciones K, L y Q, desaparecía a edades posteriores (tablas 3 y 4), no dejando de tener eco el hecho de que la desaparición del CaO seguida de la formación simultánea de $Ca(OH)_2$ fuera acompañada por un correspondiente, pero no necesariamente proporcional, aumento del volumen total específico de la composición hidratada.

Por ejemplo, en la composición J (fig. 1) los hidratos que solamente se detectaron a la edad de 6 horas fueron el trisulfato hidrato y el $Ca(OH)_2$, y al estar presente aquél en pequeña cantidad no podría, por este hecho, explicar el aumento en una cantidad de alrede-

dor del 30 % del volumen específico de los sólidos ya hidratados, el cual por eliminación de posibilidades sería únicamente atribuible en principio a la hidratación del CaO para dar $Ca(OH)_2$.

Queda patente en las figuras obtenidas que las velocidades de desaparición por hidratación del C_4A_3S y del CS son más lentas que la del CaO, pudiendo ser ello debido a la incapacidad de penetración, a mayores edades, del agua de curado de las probetas a través de los productos de hidratación de las mismas; no obstante, en muchas de las composiciones (figs. 3, 4 y 5) las directrices de los puntos de las respectivas curvas indican que las velocidades de hidratación del C_4A_3S y CS tienen entre sí una relación definida, a pesar de la presencia o ausencia de CaO.

De los datos resumidos en las tablas 3 y 4 se deduce fácilmente, respecto a la formación del trisulfato hidrato, que existió como tal fase estable en las pastas hidratadas de una gran variedad de composiciones. Su formación, durante las primeras 6 horas de hidratación, se detectaba con facilidad por el ATD en todas las composiciones, excepto en aquéllas cuya relación molar C/\overline{S} era aproximadamente de 4,0 ó más y cuya relación molar A/\overline{S} excedía de 1,0.

El diagrama de DRX del monosulfato hidrato, sólo se observó en el caso de la composición R (también se observaron picos un poco débiles en la composición O a la edad de 72 horas). De la tabla 4 se deduce claramente el predominio, en la composición R, de la fase M hidrato después de las primeras 24 horas de hidratación; más, a mayores edades, dicho predominio comenzó a aumentar, pero esta vez a favor del monosulfato hidrato con la correspondiente disminución de la fase M hidrato, la cual acabó por desaparecer a la edad de 72 horas.

A raíz de este comportamiento de la composición R se especuló sobre la posibilidad de la concreación y coexistencia simultáneas de ambos hidratos, monosulfato hidrato y fase M hidrato, al principio de la hidratación de las pastas hechas con la citada composición, cuyo avance con el tiempo, y a medida que el medio aumentaba en su contenido de $Ca(OH)_2$, hacía que de los dos únicamente pudiera continuar como fase estable el primero, o sea, el monosulfato hidrato, mientras que el segundo, o sea, la fase M hidrato, acababa por desaparecer.

La tabla 3 demuestra que por DRX sólo se pudieron detectar, en principio, trazas de la fase M hidrato en aquellas composiciones cuyo $C/\overline{S} = 2,0$ y $A/\overline{S} \ge 0,5$, desapareciendo dicha fase M hidrato enteramente a medida que progresaba la hidratación; es decir, a edades más avanzadas, sólo en la composición L ($C/\overline{S} = 2,5$; $A/\overline{S} = 1,0$) se produjo la persistencia de la fase M hidrato incluso a la edad de 72 horas.

Todo esto se confirma, además, mediante los datos de la tabla 4, que ponen de manifiesto el predominio de la fase M hidrato como fase estable en todas aquellas composiciones cuya razón molar C/\overline{S} sea casi 4,0 y cuya razón molar A/\overline{S} sea 1,0 o más de 1,0, pero en cambio en aquellas otras composiciones cuya razón molar C/\overline{S} sea menor que 4,0 la fase M hidrato originada en principio tendía a disminuir a edades más avanzadas con formacin de trisulfato hidrato [detectado a la edad de 72 horas por un pico endotérmico de ATD a 150°C (fig. 8)].

Relación entre las composiciones de los hidratos formados y los volúmenes específicos totales

De los datos resumidos en la tabla 3 se deduce que, al parecer, el aumento de volumen de las composiciones K, M, y S, por encima de la edad de 6 horas, es debido mayormente a la formación de trisulfato hidrato, y en general en todos los casos investigados más del 80 % del aumento total de volumen se obtuvo durante las primeras 24 horas de hidratación; no obstante, el trisulfato hidrato continuó formándose, después de la edad de 72 horas, en todas las composiciones hidratadas, excepto en la L (tabla 3), donde disminuyó entre las 24 y 72 horas con la correspondiente disminución de volumen específico, siendo en la composición J cuando el cambio de volumen específico alcanza su máximo aumento a todas las edades, a pesar de lo cual cabe la duda sobre la posible utilidad de esta composición para emplearla como componente expansivo en cementos expansores debido a su menor energía de enlace (figura 11 A); no ocurriendo, por suerte, lo mismo en la composición K, la cual, bajo determinadas condiciones de retracción, parece poseer buena o mejor energía de enlace, causada por la cual proporcionó un aumento de volumen específico de alrededor del 50 % a la edad de 72 horas con la correspondiente formación de trisulfato hidrato (fig. 11 B).

Fig. 11 A.—Composición J a la edad de 24 horas después de la hidratación.

Fig. 11 B.—Composición K a la edad de 24 horas después de la hidratación.

La presencia de $Ca(OH)_2$ en pastas hidratadas bajo retracción es, al parecer, perjudicial para la energía de enlace, debido a su aumento de solubilidad a altas presiones.

De las composiciones expuestas en la tabla 4, solamente la N, O y R muestran al hidratarse un gran aumento relativo de volumen específico, debido, en su mayor parte, a las siguientes causas:

- a la presencia, en los tres casos citados, de grandes cantidades de $Ca(OH)_2$;
- -- a la presencia, en las composiciones N y O, de trisulfato hidrato, y
- a la presencia, en la composición R, de una gran cantidad de monosulfato hidrato.

Las fuerzas o energías de enlace de cada una de las composiciones hidratadas P, Q y T, al parecer son tan buenas como la de la composición K (figura 11 B), pero de ellas sólo la composición hidratada T poporcionó un débil o insignificante aumento del volumen, por contener predominantemente fase M hidrato y AH_3 , ya que, efectivamente y por contra, las composiciones hidratadas P y Q tuvieron o proporcionaron el suficiente aumento de volumen como para ser aceptado con el calificativo de bueno debido a la formación de fase M hidrato y trisulfato hidrato; en esta última composición Q, la presencia del trisulfato hidrato fue detectada mediante el punto endotérmico ATD a 150°C como muestra la figura 9(c).

Relación entre los hidratos formados y el agua total combinada

En general se puede comprobar la buena concordancia existente entre las pendientes de las curvas que representan el agua total combinada y el volumen específico; de igual modo se indica el aumento de las cantidades de fases hidratadas mediante el correspondiente aumento de las cantidades de agua total combinada que, teóricamente, para el trisulfato hidrato, monosulfato hidrato e hidróxido cálcico son 45,0 %, 34,6 % y 24,3 %, respectivamente.

De lo expuesto se deduce que la hidratación de la composición K (fig. 2), la cual sería la que resultara con la formación de mayores cantidades de trisulfato, mostró por ende el mayor porcentaje de agua combinada (43 %), a pesar de encontrarnos con el hecho de que el aumento de volumen específico de las composiciones hidratadas J y O, para el mismo período de curado, era mayor que el correspondiente a la composición hidratada K, lo cual pone de manifiesto que la hidratación de las diferentes composiciones implica la formación de trisulfato hidrato, monosulfato hidrato e hidróxido cálcico, y, como consecuencia, que sea el agua total combinada, y no el volumen total específico, la que proporcione un mejor criterio para llegar a conocer la cantidad de trisulfato hidrato presente.

Reacciones de expansión y fuerzas expansivas

Puesto que las densidades de los compuestos anhidros son mayores que las de sus correspondientes hidratos, es obvio reseñar que las reacciones de hidratación invariablemente producen un aumento del volumen específico de los sólidos, lo cual se puede aclarar mediante las siguientes reacciones implicadas en la presente investigación:

1.	$CaO \xrightarrow{aq} Ca(ON)_2$	
Peso molécula (g)	56	74
Densidad	3,32	2,23
Volumen molar (cm³)	16,8	33,2

Aumento de volumen de los sólidos por la hidratación = $\frac{33,2-16,8}{16,8}$ = 98 %

$2. \qquad 3CaO.3Al_2O_3.CaSO_4 + 20$	$CaSO_4 + 6CaO$	$\xrightarrow{aq} 3(3CaC)$	$Al_2O_3.CaSO_4$.18H ₂ O)
Peso estequiométrico (g)	610	272	336	2.190
Densidad	2,60	2,96	3,32	1,99
Volumen estequiométrico (cm³)	235	92	101	1.100
Aumento de volumen de los sólidos	por hidratación	$n = \frac{1.100 - (2)}{(235 - 1)^2}$	235 + 92 + 101) = 157 %

3.	$3CaO.3Al_2O_3.CaSO_4 + 8CaSO_4 + 6CaO \xrightarrow{aq} 3(3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O)$					
Peso estec	quiométrico (g)	610	1.088	336	3.708	
Densidad		2,60	2,96	3,32	1,73	
Volumen	estequiométrico (cm³)	235	368	101	2.143	
Aumento	de volumen de los sólido	s por hidrataciór	$n = \frac{2.143 - (23)}{(235 + 1)}$	$\frac{5+368+101}{368+101}$	$\frac{1)}{2} = 202 \%$	

Todas estas reacciones se basan en la aceptada suposición de la hidratación del estado sólido; es decir, suponiendo que el comportamiento de los sólidos es similar al de una pieza de madera seca rodeada de agua, tendríamos entonces que el aumento resultante del volumen de la misma, así como el correspondiente aumento de presión (*), únicamente sería atribuible al agua por ella absorbida de las inmediaciones.

Dado que la cantidad de agua de amasado utilizada en la expansión práctica del hormigón es casi el 30 % en peso de agua por peso de sólidos, la cual disuelve en principio parte de los sólidos presentes formando así como parte del sistema reaccionante antes de que se empiecen a formar los productos de hidratación, se deduce que la reacción 3 podría en tal caso reproducirse y ser escrita de nuevo para poder ilustrar así tal hecho, de donde de esta manera resultará la nueva reacción 4 que sería en ese caso como sigue:

4. $3CaO.3Al_2O_3.CaSO_4 + 8CaSO_4 +$	6CaO + ac	$q \xrightarrow{aq} 3($	3CaO.Al ₂ C	$O_3.3CaSO_4.$	31H ₂ O)
Peso estequiométrico (g)	610	1.088	336	609	3.708
Densidad	2,60	2,96	3,32	1	1,73
Volumen estequiométrico (cm³)	235	3 68	101	609	2.143
Aumento de volumen de los sólidos po	r hidrataciór	$n = \frac{2.143}{(238)}$	(235+368) 5+368+10	+101+609 1+609)	$\frac{)}{-} = 63 \%$

Como se sabe una pieza de madera secada completamente tiene un hinchamiento máximo ya que su capacidad de absorción de agua es la mayor; de aquí que, por la misma razón, una pieza de madera secada sólo parcialmente y que tiene, por tanto, algo de humedad presente en ella, se supone que experimentará un cambio de volumen menor que en el caso anterior, lo cual dará lugar, por consiguiente, a un menor aumento de presión expansiva, siendo este el razonamiento teórico que podría explicar en principio las observaciones de Klein y Troxell, (6), y Klein y sus colaboradores, (13), referentes a que en sus ensayos obtuvieran menores expansiones, a pesar del empleo de la mayor cantidad de agua de amasado permisible en hormigones expansivos, razonamiento éste que prácticamente queda plasmado mediante la estequiometría de las reacciones 3 y 4.

El hecho de que una composición anhidra sea capaz de experimentar en la hidratación un gran aumento de volumen no ofrece, sin embargo, la única base suficiente para la predicción del grado de utilidad de su potencial expansivo por haberse encontrado que la fuerza potencial expansiva, dada bajo condiciones restrictivas, como se evidencia mediante el aumento del volumen aparente de las probetas, dependía también de la velocidad de la reacción expansiva.

Como consecuencia de esto es necesario vigilar el desarrollo de dicha reacción expansiva hasta completarla antes del endurecimiento de la pasta con el fin de aprovechar el trabajo útil que proviene de la porción de fuerza expansiva desarrollada por aquélla; además todo ello queda certificado mediante aquellas composiciones que tras la hidratación registraron grandes aumentos de volumen debidos a la formación de Ca(OH)₂ dentro de las primeras 6 horas de hidratación.

^(*) La creación de grandes presiones por la penetración del agua en la madera seca se utilizaba en antiguas operaciones de cantera, para lo cual se hincaban cuñas secas de madera en grietas o agujeros taladrados en las rocas, echando agua a continuación sobre tales cuñas de madera, con lo que el cambio de volumen experimentado por las mismas frecuentemente ejercía la suficiente y necesaria presión para agrietar la piedra.

Otra observación que incidentalmente choca con la hipótesis de Chatterji y Jeffery, (3), es la que se refiere en general a la expansión por los sulfatos y en particular al potencial expansivo del monosulfato hidrato. Estos investigadores hicieron saber mediante sus trabajos que al almacenar en frascos de plástico rompible sendas mezclas hidratadas de $C_3A-C\overline{S}H_2$, con o sin $Ca(OH)_2$, y con 60 % de agua, se partieron, o mejor, se rajaron, entre las edades de 14 días y 3 meses, aquellos frasquitos donde sólo estuvo presente el $Ca(OH)_2$.

Asimismo pusieron de manifiesto que el compuesto inicial que daba lugar a la presencia de sulfatos era el trisulfato, mientras que el final del mismo era el monosulfato hidrato, de todo lo cual propusieron que la transformación del C_4AH_{13} a monosulfato, a expensas del trisulfato ($C_4AH_{13} + \overline{S}$ del trisulfato hidrato $\xrightarrow{aq} C_4ASH_{12}$) en presencia de $Ca(OH)_2$, va acompañada de casi un 14 % de aumento del volumen del sólido y que tal aumento de volumen dará por resultado fuerzas expansivas siempre y cuando la solubilidad del C_4AH_{13} en la fase líquida sea baja, como por ejemplo cuando el $Ca(OH)_2$ está presente.

Ocurrió todo lo contrario con la composición R, en la cual se observó la formación de una gran cantidad de monosulfato hidrato, entre las edades de 48 y 72 horas, y en un medio conteniendo exceso de $Ca(OH)_2$, sin ningún aumento real de volumen en la pasta de la misma contenida en los moldes.

Por ello, y en contra además de las composiciones J y K (figuras 11A y 11B), dicha pasta de composición R no expandió y, por ende, no "se salió" de los moldes, dado que, además la transformación de trisulfato hidrato a C_4AS aq, va acompoñada de una reducción del volumen inicial del sistema (tabla 3, composición L); por todo lo cual, tales autores, basándose en los datos de esta investigación, no tuvieron por menos que ponerse de acuerdo con Mikhailov, (2), coincidiendo ahora con él en que la formación de hidratos de estructura laminar, tales como el monosulfato hidrato, no va acompañada de fuerzas expansivas.

De las características estructurales de los productos de reacción originados por las reacciones de hidratación que dan lugar a aumentos de volumen normal (*) o aparente (**), deducen los citados autores que los correspondientes hidratos que se forman son igualmente importantes siempre y cuando se tengan en cuenta los potenciales de expansión de la composición expansiva.

Así por ejemplo, tenemos el trisulfato hidrato cuya estructura cristalina aún no se ha podido establecer con exactitud, sabiéndose únicamente de ella que no es de tipo laminar ya que, contrariamente al comportamiento, bajo fuerzas de compresión ejercidas por los medios retractores de los hidratos de estructura laminar, parece ser que la masa de cristales del trisulfato hidrato es capaz de soportar fuerzas considerables sin estar comprimida de importancia.

Lo dicho en el párrafo anterior quedó demostrado mediante el trabajo de investigación de uno de los autores cuyo trisulfato hidrato formado bajo la acción de una carga de retracción, creadora de una tensión de 35.000 libras/pulgada², no mostró cambio alguno en el diagrama de DRX, ni en el termograma de ATD.

^{(*) «}normal»: se refiere al aumento de volumen de una masa de conglomerantes hidráulicos expansivos colocados en masa y sin armaduras.

^{(**) «}aparente»: idém, pero bajo el efecto de armaduras u otras condiciones restrictivas similares como pueden ser, en el caso del hormigón expansivo, el árido, el refuerzo y a veces los retractores mecánicos externos colocados con el fin de darle a la masa de hormigón una fuerza adicional de retracción.

Naturaleza de los sulfatoaluminatos hidratados producidos por las reacciones de hidratación

Los análisis de DRX y ATD de sendas muestras de trisulfatos hidratos obtenidos por reacciones de hidratación o por precipitación de soluciones acuosas diluidas, no pusieron de manifiesto la existencia de alguna diferencia sustancial entre ambos; por el contrario, el examen petrográfico de los mismos reveló que los hidratos formados mediante hidratación parecían como racimos de cristales muy finos (algo semejante a un gel), mientras que los obtenidos por precipitación de soluciones acuosas diluidas eran cristales bien formados, fibrosos o semejantes a agujas. Respecto al tamaño de cristal se observaron similares diferencias producidas por hidratación y el mismo hidrato producido por precipitación de soluciones diluidas.

El procedimiento adoptado para preparar los hidratos mono y trisulfatados por hidratación de composiciones apropiadas hechas a base de $C_4A_3\overline{S}$, $C\overline{S}$ y cal es más complicado que los métodos convencionales, que implican interacción de soluciones con concentraciones iónicas específicas (llevadas a cabo mediante laboriosas técnicas de filtración y secado del producto obtenido en un ambiente libre de CO_2).

No obstante se ha adoptado el método que citamos por obtenerse con él un producto que tiene un tamaño de cristal más fino siendo, por consiguiente, más representativo de la fase trisulfato hidrato que actualmente se forma en los cementos portland hidratados con cantidades limitadas de agua. Puesto que las intensidades de los picos de DRX vienen afectadas por el tamaño de partícula de los cristales, es obvio señalar que el trisulfato hidrato producido por hidratación se seguirá mejor mediante la aplicación del análisis cuantitativo por DRX.

Lehmann y Mields, (23), registraron similares diferencias con el tamaño del cristal del trisulfato hidrato formado por adición de grandes cantidades de sulfato cálcico al cemento portland, al cemento de escorias, y al cemento aluminoso, respectivamente, de donde dedujeron que la densa estructura así obtenida, que a su vez resultaba además impermeable, era la responsable de la estabilidad de tales cementos frente al ataque de aguas agresivas.

Como consecuencia de esto es obvio deducir que otras muchas propiedades físicas del hormigón pueden también ser influenciadas por el actual tamaño del cristal de los hidratos presentes; así por ejemplo se ha visto que la penetración lenta de las aguas agresivas en hormigones expandidos se hace con bastante más dificultad pudiendo ello ser debido en particular al pequeñísimo tamaño de los cristales presentes.

Dichos autores destacaron igualmente las diferencias bibliográficas existentes en lo referente a la susceptibilidad del trisulfato hidrato al calor; por ello en su opinión tales diferencias referentes a la estabilidad del trisulfato hidrato con la temperatura son debidas en su mayor parte al tiempo empleado en la precipitación de soluciones diluidas o en las reacciones de hidratación para obtener tal hidrato trisulfatado.

De aquí que, contrariamente a Kühl y Albert's, los cuales negaban la existencia del trisulfato hidrato por encima de los 40°C, Lehmann y Mields encontraron considerables cantidades de trisulfato hidrato en las mezclas de cemento aluminoso y yeso curadas a 60°C en un termostato, causa por la cual manifestaron que la estabilidad del trisulfato hidrato producido por precipitación de soluciones diluidas era menor.

Los datos de DRX de Klein y Troxel, (6), sobre los productos de hidratación de varios clínkeres expansivos curados a 80° C durante 7 días pusieron de manifiesto la presencia en los mismos de grandes cantidades de trisulfato hidrato, el cual, y por otro lado, es también la fase estable de los cementos expansivos rusos, los cuales son curados hidrotérmicamente a 80° C.

Recientemente Lieber, (25), también ha puesto de manifiesto una nueva forma de obtención de dicho trisulfato hidrato a partir de soluciones acuosas por encima de 90°C, y por consiguiente, y al parecer, las diferencias sobre la estabilidad con el calor de las probetas, existente entre varios investigadores, como se ha citado anteriormente, probablemente sea debida al aumento de estabilidad del trisulfato hidrato al ser calentado en un medio acuoso.

No obstante, las observaciones de los autores de esta investigación no están de acuerdo sobre la posibilidad anteriormente citada por Lehmann y Mields referente a que los hidratos producidos por hidratación son más estables al calor que los producidos a partir de soluciones acuosas.

Berman y Newman, (26), observaron que en las probetas obtenidas en aquellos métodos que conducen, por encima de los 60°C, y mediante la precipitación de soluciones diluidas, a la obtención de trisulfato hidrato, éste se obtenía con una reducción de su contenido de agua de casi 20 moles; mientras que secando las probetas de trisulfato hidrato obtenido por hidratación, la reducción del contenido de agua de este último trisulfato hidrato así obtenido era sólo de 17 moles siempre y cuando la probeta se mantuviera a 60°C durante 30 horas en un horno seco, con lo cual tal observación queda justificada basándose sin más en el tamaño más fino de cristal del trisulfato hidrato formado por hidratación.

Además tales autores no encontraron ningún cambio apreciable en los diagramas de DRX de sus probetas de trisulfato hidrato, las cuales habían perdido más de 8 moles de agua de cristalización de los 31 moles originales que poseían; por el contrario el hidrato trisulfatado obtenido por hidratación demostró que sus anchísimos picos representativos habían decrecido notoriamente en intensidad tras la reducción del contenido molar de agua de 31 a 28 moles.

Por otra parte, es de destacar también, que la estabilidad al calor del trisulfato hidrato está influenciada mayormente por la presencia de deternmiados iones en el medio acuoso, ya que dicha estabilidad disminuía considerablemente con el curado a temperaturas de casi 50°C para composiciones de razón molar C/\overline{S} mayor de 3,5 (tablas 5-7).

Diferencias químicas entre los cementos expansivos rusos y norteamericanos

Actualmente la mayor parte de las investigaciones sobre cementos expansivos se halla limitada a la U.R.S.S. y a los EE.UU. y, por tanto, que las composiciones y los procesos usados en ambas naciones sean "normalmente diferentes", por lo que en este apartado se hace digno de atención el discutir las diferencias químicas derivadas de las reacciones implicadas en ambos casos tal y como se entendieron a la luz de la presente investigación.

Ya se ha dicho anteriormente que el componente expansivo ruso es una mezcla de cemento aluminato cálcico (del que su mayor componente presente es el aluminato monocálcico) y yeso, cuyo hormigón expandido se amasa con un 30~% de agua pura y después de 24 horas, cuando la masa del mismo haya fraguado, se expone a la acción de agua a 80° C durante 6 horas.

Con todo ello Mikhailov, (2), obtuvo, durante las primeras 24 horas, la formación de monosulfato hidrato lo cual atribuyó a la poca cantidad de agua empleada en la hidratación, con lo que, en un posterior curado hidrotérmico, en presencia de yeso, del monosulfato hidrato en principio obtenido, éste se transformaba en trisulfato hidrato, que en teoría esta transformación había de originar un 55 % de expansión volumétrica en los sólidos como se demuestra mediante la siguiente reacción:

	C_4ASH_{12}	+	$2CSH \xrightarrow{aq} \rightarrow$	$C_{_{6}}A\bar{S}_{_{3}}H_{_{31}}$
Peso estequiométrico (g)	622		344	1.236
Densidad	1,99		2,32	1,73
Volumen estequiométrico (cm ³)	312		148	714

Por el contrario, las principales sustancias presentes en los componentes expansivos norteamericanos desarrollados por Klein y Troxell, (6), fueron el $C_4A_3\overline{S}$, el $C\overline{S}$ y el CaO, con las cuales siempre se obtuvo trisulfato hidrato, detectado por ATD, dentro de las primeras 6 horas de hidratación, aún cuando el agua de hidratación empleada fuera mucho menor de la teóricamente necesaria para la formación del trisulfato hidrato, excepto en aquellos casos cuyas razones molares C/\overline{S} y A/\overline{S} fueron muy desfavorables para tal fin (composiciones R y T), con lo que, por lo tanto, la conclusión de Mikhailov, citada anteriormente, y concerniente al déficit de agua necesaria, primaria, para la formación de monosulfato hidrato, parece ser válida sólo para los cementos expansivos rusos.

Una explicación de lo dicho puede ser la rápida disolución del aluminato en el caso ruso, con el fin de que la razón molar A/\overline{S} en la fase líquida sea favorable para la precipitación de $C_4A\overline{S}$ aq; así por el contrario, y como en los cementos norteamericanos de Klein y Troxell la fuente de aluminato no proporciona unos iones aluminatos tan reactivos como los proporcionados por el aluminato monocálcico ruso, tendremos, por consiguiente, que la razón molar A/\overline{S} en la fase líquida continuará siendo favorable para la precipitación del $C_6A\overline{S}_3$ aq antes que el $C_4A\overline{S}$ aq, aunque en el caso de la composición P, la cual tiene la composición molar anhidra $C_4\overline{AS}$, la mayor fase, formada también a la edad de 6 horas, fue el trisulfato hidrato (tabla 4), a pesar de todas las consideraciones molares hechas sobre que el porcentaje de agua empleada fuera el más favorable para la formación del monosulfato hidrato, no obstante, a edades más avanzadas el trisulfato hidrato originado en principio se transformaba en monosulfato hidrato al producirse un mayor aporte de iones aluminatos a la solución.

CONCLUSIONES

De esta investigación se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- 1.^a) El trisulfato hidrato se produce y existe como fase estable en casi todas las pastas obtenidas por hidratación a 70°C de composiciones anhidras hechas con variadas proporciones de $C_4A_3\overline{S}$, $C\overline{S}$ y CaO, siendo su formación fácilmente detectable por ATD en todas las composiciones preparadas, excepto en aquellas cuya razón molar C/\overline{S} sea casi 4,0 o más de 4,0 y cuya razón molar A/\overline{S} sea mayor que 1,0.
- 2.^a) Se encontró también, como fase estable, un monosulfato hidrato con 18 moléculas de agua en aquellas composiciones cuyas razones molares eran las siguientes: C/\overline{S} casi 4,0-6,0 y A/\overline{S} 1,0 ó más. Pues bien, al secar dicho monosulfato hidrato, su comportamiento fue similar al de los hidratos de estructura laminar hexagonal; por consiguiente, suponiéndole una estructura de tal tipo, las dimensiones calculadas de la

celdilla unida habrían de ser a = 8,72 a.u., c = 9,54 a.u., con lo cual se pudo ver que todos los picos observados en el diagrama de DRX tenían un grado de concordancia aproximado entre los valores "d" de los espaciados interplanares calculados y observados y, por tanto, que la carencia de concordancia total y absoluta entre dichos valores, así como la aparición de muchos dobletes en la gráfica observada, hizo suponer que mientras la red cristalina del monosulfato hidrato con 18 moléculas de agua se cree en la actualidad que es pseudohexagonal, la celdilla unidad del mismo puede ser monoclínica.

- 3.^a) En la presente investigación sólo se identificaron, además de los hidratos $C_6AS_3H_{31}$, C_4ASH_{18} y C_4ASH_{12} , el $Ca(OH)_2$ y el AH_3 ; no identificándose algunos otros hidratos del aluminato cálcico ni del sulfoaluminato cálcico, a pesar de que se tiene alguna prueba sobre la posible existencia de algún otro sulfoaluminato cálcico hidratado.
- 4.^a) El CaO presente en las composiciones anhidras se hidrata casi completamente a $Ca(OH)_2$ dentro de las primeras 6 horas de hidratación, mientras que las velocidades de hidratación del C_4A_3S y CS, respectivamente, bajo las condiciones presentes del experimento, son bajas, causa por la cual generalmente se formaban pequeñas cantidades de trisulfato hidrato dentro de las primeras 6 horas de hidratación.
- 5.^a) Tanto el volumen total específico como el agua total combinada de los materiales hidratados, generalmente aumentan con el progreso de la reacción; sin embargo, los grandes aumentos del volumen específico de los sólidos no van acompañados necesariamente por la creación, bajo retracción, de grandes fuerzas expansivas, ya que dicho proceso solamente ocurrirá después de que la pasta haya endurecido adecuadamente y siempre y cuando el trisulfato hidrato sea uno de los mayores productos de la hidratación, ya que, si dicha mayoría es trucada en favor del monosulfato hidrato, al parecer no ocurre lo dicho pues en la actualidad aún se especula sobre la posibilidad de que los hidratos de estructura laminar, como el monosulfato hidrato, puedan ser capaces de producir mecanismos de creación de fuerzas expansivas fuertes, dada la susceptibilidad de compactación de los mismos, bajo las fuerzas de compresión de las retracciones medias.
- 6.^a) Los cementos expansivos rusos son de signo contrario, ya que en ellos el bajo porcentaje de agua utilizada para hidratar composiciones, análogas a las de Klein y Troxell, (6), de componentes expansivos, no da lugar inicialmente a la formación de monosulfato hidrato.
- 7.^a) El trisulfato hidrato obtenido por hidratación de reacciones consta de cristales extremadamente finos comparados con los del mismo producto obtenido por precipitación de soluciones acuosas, las cuales son mucho más estables al calor que aquéllos, a pesar de lo cual se cree que son aquéllos y no éstos los responsables de la característica impermeabilidad del hormigón que con ellos se obtiene; de aquí la peculiar marcha lenta de penetración que muestran los fluidos corrosivos del mismo.

Todas estas conclusiones sólo pertenecen a los materiales empleados en esta investigación y a las condiciones de los ensayos; no obstante en el hormigón expansivo que actualmente se coloca en obra también se conocen las interacciones que se producen entre sí al hidratar las fases del cemento portland y el componente expansivo.

Es enteramente probable que el sulfoaluminato cálcico hidratado formado en hormigones expansores pueda diferir en composición de los observados en el transcurso de esta investigación, dado que en la formación de aquél pueden intervenir algunos o todos de los siguientes factores, tales como el tipo de cemento portland usado en la mezcla expansiva, la cantidad y finura del componente expansivo, el tipo y cantidad de árido grueso, la cantidad de refuerzos metálicos previstos y los métodos de aplicación a la retracción externa, los cuales implican la creación de otros parámetros que, a su vez, afectan a la velocidad y magnitud de las fuerzas expansivas creadas en hormigones expansores.

Resumiendo podemos decir que, aunque toda esta investigación facilita la mejor comprensión del porqué y para qué del proyecto y creación de componentes expansivos, además de cómo y de qué forma se puede verificar la hidratación de los mismos, de ella no se deduce con facilidad que las conclusiones encontradas sean lo suficientemente adecuadas como para poder predecir métodos exactos de controlar y dirigir adecuadamente, y con mayor efectividad que hasta ahora, la expansión producida en hormigones expandidos, dado que la creación, desarrollo y progresión de las fuerzas expansivas no es sólo una simple función del cambio de volumen.

Finalmente hemos de destacar la gran cantidad de datos que, merced a esta investigación y relativos a la DRX, ATD y características fisicoquímicas de los hidratos del sulfoaluminato cálcico contribuye a la labor investigadora de otros científicos en el campo de los materiales cementicios.

Apéndices

APENDICE A

Mezclado

- Como moldes se emplearon cilindros de acero inoxidable de 1 pulgada de longitud y 1 pulgada de diámetro.
- Durante el amasado los moldes se cierran herméticamente por un extremo mediante una tapadera exterior a modo de máscara, que posteriormente se quitaba cuando las probetas estaban en condiciones de ser expuestas al curado húmedo.
- La realización de cada uno de los distintos ensayos se programó a breves intervalos de tiempo dentro del período de hidratación de tres días, con el fin de obtener la información necesaria y concerniente a la naturaleza de los hidratos formados, sus cantidades relativas, los volúmenes totales específicos y el contenido de agua combinada; dichos intervalos de tiempo seleccionados fueron 6, 12, 24, 48 y 172 horas, de donde se deduce que el número de moldes a realizar con cada una de las distintas mezclas habría de ser cinco, uno para cada edad de ensayo a intervalos de tiempo programado, de los cuales el correspondiente a la edad de 6 horas era el que correspondía al estado de la pasta justamente antes de ser expuesta al curado húmedo.
- Las distintas pastas se prepararon mezclando, en una vasija de porcelana, cuidadosa, completa y debidamente, 30 ml de agua destilada recientemente y 75 g de cada composición anhidra respectiva.
- Ambos ingredientes se mezclaban como decíamos entre sí cuidadosa, completa y debidamente durante 2 minutos mediante la ayuda de una espátula de acero inoxidable, vertiéndose, a la vez que distribuyéndose equitativamente, a continuación, la pasta obtenida en sus correspondientes moldes.

 Tan pronto se completaba esta última operación los moldes se cubrían con un vidrio de reloj, con el fin de minimizar la carbonatación y pérdida de humedad de tales pastas.

No obstante, no se pudo evitar, durante la operación de mezclado o amasado, alguna pérdida de humedad ya que, tanto el calor de hidratación como los aumentos de temperatura correspondientes, fueron bastante elevados, particularmente en aquellas mezclas que contenían considerables poncentajes de CaO; aunque, a pesar de lo cual y tras el cálculo de la pérdida de peso correspondiente a dicha pérdida de humedad de las pastas en sus respectivos moldes, antes de que se expusieran al curado húmedo se pudo comprobar que la razón residual agua/sólido en todos los casos estudiados era lo suficientemente buena como para estar comprendida dentro del 30-40 % en peso prescrito por la escala deseada.

Curado

- Después de transcurridas las primeras 6 horas de hidratación, el contenido de uno de los cinco moldes de cada pasta se molía para utilizar, el polvo obtenido, en varios ensayos.
- Las pastas de los cuatro moldes restantes ya fraguadas, y aún contenidas en los mismos, se almacenaron entre almohadillas de algodón impregnado de agua destilada, minimizando de nuevo la carbonatación merced a que, el curado húmedo se realizó en balsas de plástico humedecidas y cerradas al paso del aire mediante tapaderas apropiadas. En la figura 11 se muestran las fotografías de los moldes de las comoposiciones J y K a la edad de 24 horas.
- Durante el curado húmedo de las probetas, aún contenidas en los moldes, éstos proporcionaban la retracción necesaria para prevenir una posible desintegración de la probeta; esto mismo se realiza en la práctica actual de obtención de hormigones que contienen un elevado porcentaje de componente expansivo.

Procedimientos de Análisis y Ensayo

Análisis por difracción de rayos X (DRX)

- Al final de cada uno de los respectivos períodos de curado húmedo, reseñados anteriormente, se tomaba de la balsa de curado el molde correspondiente del que se extraía el material o pasta endurecida, la cual iba a ser estudiada o tratada nuevamente de inmediato en el proceso siguiente.
- De la misma, se tomaba una pequeña muestra representativa, que se pulverizaba finamente para su examen por DRX; el resto del material o pasta endurecida se sometía a un tratamiento de secado como se verá más adelante.
- Puesto que los hidratos de estructura laminar cambian sus espacios basales al secarlos, el axamen por DRX de los mismos en las distintas pastas analizadas se completó en el espacio de tiempo de 1 hora, durante el cual la muestra de pasta estaba colocada en el portamuestras.
- Equipo y aparatos y condiciones de funcionamiento empleados en los análisis:

- A) Equipo y aparatos: Equipo con ánodo de cobre trabajando a 40 kV y 35 mA, cuyos aparatos constitutivos eran los siguientes:
 - a) un filtro de Ni de 0,0007";
 - b) un colimador de 1º de divergencia;
 - c) una rendija de 0,006";
 - d) un contador de centelleo a 850 V;
 - e) portamuestras de Al, en el cual se colocaban las distintas muestras para ser registradas a una velocidad de medio grado por minuto;
 - f) un registrador "Bristol".
 - B) Condiciones de funcionamiento:
 - a) el analizador de impulsos (discriminador) se colocó en 8 V y con una anchura de canal de 27 V;
 - b) el tiempo constante fue de 2 segundos;
 - c) números de cuentas por segundo del registrador: 1.000.

Secado de las pastas

- El material desintegrado se guardaba en un desecador, que contenía en el interior y parte baja del mismo gel de sílice anhidra.
- La elección de dicho material de secante radicó en su débil poder desecador, el cual fue necesario y suficiente para quitarle sólo el agua libre o no combinada (humedad) a los materiales húmedos. Esto se comprobó mediante un ensayo previo, que consistió en secar, en forma y aparatos apropiados y mediante gel de sílice hasta constancia de peso, una muestra tarada de pasta de trisulfato hidrato, preparada recientemente.

Esta al final de la operación de secado tuvo una pérdida al fuego (P. F.) del 45 % correspondiente a 31 moles de agua de constitución, los cuales se corresponden, a su vez, con la idea, compartida por varios investigadores, (1), referente a que una muestra de trisulfato hidrato, guardada a temperatura ambiente y 33 % de humedad relativa, posee dicho número de moléculas de agua de constitución.

- Los desecadores fueron provistos, a diario. de dicho tipo de desecante recientemente activado, guardándose en los mismos las respectivas muestras de pastas hidratadas hasta que mostraban una constancia de peso casi total (no más del 5 % de pérdida de peso en 24 horas).
- Una vez secadas las respectivas muestras hasta constancia de peso se guardaban en botes herméticamente cerrados con objeto de evitar la penetración del aire para sus posteriores determinaciones del volumen total específico, contenido de agua combinada y ATD.

Medidas de volumen especícifo y de la pérdida por calcinación

- El volumen total específico se midió por el Beckman Model 930 Air Comparison Pycnometer.
- El agua total combinada se determinó como P. F. de 1 g de muestra depósitada en un crisol de platino tarado, e introducidos a 950°C en un horno mufla de laboratorio.

- El análisis térmico-diferencial, por encima de 600°C, se llevó a cabo en el laboratorio mediante un horno de fábrica, usando muestra de níquel como soporte, termopares de Pt-10 % Rh y polvo de alúmina calcinado como material inerte.
- Con el fin de evitar una gran discrepancia entre las difusividades de la muestra y el material inerte se diluyeron todas las muestras a analizar, a menos que se haga de otra manera con la misma cantidad en peso de alúmina.
- En todos los ensayos de ATD se utilizó el mismo peso de muestra, con el fin de que las áreas de los picos fueran proporcionales a las cantidades de fases hidratadas presentes.
- Se empleó en todos los ATD, realizados a una idéntica y constante velocidad de calentamiento de 12°C por minuto.
- La temperatura diferencial se registró mediante un registrador Leeds y Northrup, con una sensibilidad correspondiente a 100 microvoltios por pulgada.

APENDICE B

Cálculo de las constantes reticulares de la fase M-hidrato

Fórmula representativa de una red cristalina hexagonal

$$\sin^2 \theta_{hk1} = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4C^2} \cdot l^2$$
 [1]

para Cuk $\alpha = 1,5405$

(001) la reflexión se origina a 9.26 grado
$$2\theta$$

$$\operatorname{sen}^{2} \theta(001) = 0,00645 = \frac{\lambda^{2}}{3a^{2}} (0) + \frac{\lambda^{2}}{4C^{2}} \cdot l = \frac{(1,5405)^{2}}{4C^{2}};$$

por lo tanto:

C = 9,54 Å.

(120) la reflexión se origina a 31,16 grado 2θ

$$\operatorname{sen}^{2} \theta(120) = 0,0721 = \frac{\lambda^{2}}{3a^{2}} (1 + 2 + 4) + \frac{\lambda^{2}}{4C^{2}} (0) = \frac{(1,5405)^{2} \cdot 7}{3a^{2}};$$

por lo tanto:

$$a = 8,72$$
 Å.

Sustituyendo los valores de h, k, l, a y c en la ec. [1] se pueden calcular los espaciados interplanares (d) expresados en Å.

BIBLIOGRAFIA

- (1) LERCH, W., ASHTON, F. W., and BOGUE, R. H.: Sulfoaluminates of Calcium. Jour. Res. National Bureau of Standards, Vol, 2, pp. 715-31, 1929.
- (2) MIKHAILOV, V. V.: Stressing Cement and the Mechanism of Selfstressing Concrete Regulations. Fourth Internat. Symposium on Chem. of Cement, Washington, 1960. Proc., Vol. II, pp. 927-955, 1962.

- (3) CHATTERJI, S., and JEFFERY, J. W.: A New Hypothesis of Sulpate Expansions. Mag. of Concrete Research, Vol. 15, No. 44, pp. 83-86, 1963.
- (4) LOSSIER, H. and CAQUOT, A.: Expanding Cements and Their Applications—Selfstressed Concrete. Le Genie Civil, Vol. 121. Nos. 8 and 9, pp. 61-71,1944.
- (5) MIKHAILOV, V. V.: New Development in Selfstressed Concrete World Conf. on Prestressed Concrete, San Francisco, 1957.
- (6) KLEIN, A., and TROXEL, G E.: Studies of Calcium Sulfoaluminate Admixtures for Expansive Cements. Proc. ASTM, Vol. 58, pp. 986-1.008, 1958.
- (7) KALOUSEK, G. L.: Sulfoaluminates of Calcium as Stable and Metastable Phases. Thesis, Univ. of Maryland, 1941.
- (8) JONES, F. E.: The Quaternary System CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O at 25 C. Jour. Phys. Chem., Vol. 48, pp. 311-356, 1944.
- (9) D'ANS, J. and EICK, H.: The System CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O at 20 C. Zement-Kalk-Gips, Vol. 6, pp. 302-311, 1953.
- (10) EITEL, W.: Recent Investigations of the System Lime-Alumina-Calcium Sulfate-Water and Its Importance in Building Research Problems. Jour. ACI, Vol. 28, No. 7, pp. 679-698, 1957.
- (11) FUKUDA, N.: Sulfoaluminous Cements. Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 34, p. 138, 1961.
- (12) HALSTEAD, P. E., and MOORE, A. E.: The Composition and Crystallography of an Anhydrous Calcium Aluminosulphate Occurring in Expanding Cement. Jour. Appl. Chem., Vol. 12, pp. 413-417, 1962.
- (13) KLEIN A., KARBY, T., and POLIVKA, M.: Properties of an Expansive Cement for Chemical Prestressing. Jour. ACI (Proc.), Vol. 58, pp. 59-82, 1961.
- (14) LIN, T. Y., and KLEIN, A.: Chemical Prestressing of Concrete Elements Using Expanding Cement. Jour. ACI (Proc.), Vol. 60, pp. 1.187-1.216, 1963.
- (15) KLEIN, A., and BERTERO, V.: Effect of Curing Temperature and Creep Characteristics of Expansive Concrete. Proc. ASTM, Vol. 63, pp. 1.008-1.025, 1963.
- (16) Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns.: National Bureau of Standards, Circular 539, Vol. 8, pp. 3-4, 1959.
- (17) STEINOUR, H. H.: Aqueous Cementitious Systems Containing Lime and Alumina. PCA Bull. 34, 1951.
- (18) ROBERTS, M. H.: New Calcium Aluminate Hydrates. Jour. Appl. Chem., Vol. 7, No. 10, pp. 543-546, 1957.
- (19) BERMAN, H. A., and NEWMAN, E. S.: Heat of Formation of Calcium Aluminate Monosulfate at 25 C. Jour. Res. National Bureau of Standards, Vol. 67A, No. 1, 1963.
- (20) LEA, F. M.: The Chemistry of Cement and Concrete. Second Ed., Arnold, London, 1956.
- (21) TURRIZIANI, R.: The Calcium Aluminate Hydrates and Related Compounds. Chapter 6, p. 262, The Chemistry of Cement, H. F. W. Taylor, ed., Academic Press, 1964.
- (22) TURRIZIANI, R., and SCHIPPA, G.: A.D.T. and X-Ray Data of the Quarternary Solid CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O. Ricera Sci., Vol. 25, p. 2.894, 1955.
- (23) LEHMANN, H., and MIELDS, A.: The Ettringite-Like Phase in Some Cements on Addition of High Dosages of Calcium Sulfate. Tonindustrie Zeitung, Vol. 87, No. 4, pp. 73-81, 1963.
- (24) KUHL, H., and ALBERT, H.: Zement, Vol. 12, pp. 278-285, 1923.
- (25) LIEBER, W. : Zement-Kalk-Gips, Vol 16, No. 9, pp. 364-365, 1963.
- (26) BERMAN, H. A., and NEWMAN, E. S.: Heat of Formation of Calcium Trisulfoaluminate at 25 C. Fourth Internat. Symposium on Chem. of Cement, Washington, 1960. Proc., Vol. I, pp. 247-255. 1962.
- (27) TAYLOR, H. F. W.: The Chemistry of Cement. Vol. 2, p. 399, Academic Press, 1964.