

Hidratación superficial de cementos en el seno de disoluciones activas

F. TRIVINO VAZQUEZ, Dr. en Ciencias Químicas
I.E.T.c.c.

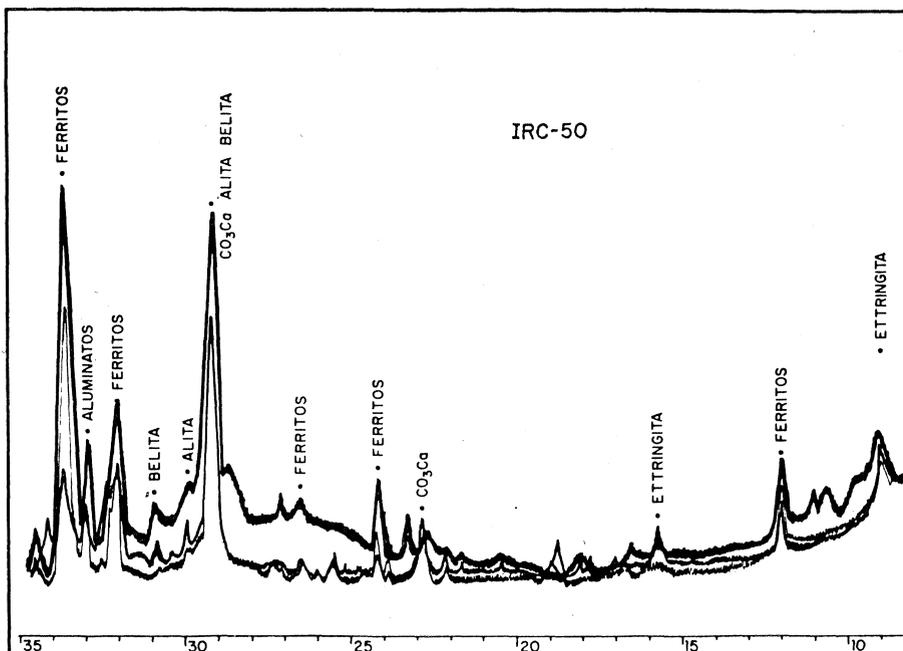
PREPARACION DE MUESTRAS PARA SU ESTUDIO POR DIFRACCION DE RAYOS X

La pasta de cemento se introduce en el portamuestras, que es un anillo de acero inoxidable situado sobre un portaobjetos de microscopía; seguidamente se alisa la parte superior con otro portaobjetos y a continuación se introduce el anillo sobre el portaobjetos, en una disolución del producto activo. A tiempos dados se retira la muestra de la disolución y se estudia por difracción de rayos X en las siguientes condiciones: Contador proporcional, 1.560 V; discriminación: amplitud 46 V, canal 28 V, atenuación 1; constante de tiempo 2'; desmultiplicación: 2, 4, 8 ó 16, según los casos; velocidad de registro 1°/min; 50 kV; 20 mA, rendijas 1°-0,2-1°.

RESULTADOS

i) Hidratación en una disolución que contiene resina de intercambio IRC-50 (aniónica)

En la gráfica 1 se superpusieron los tres difractogramas obtenidos a tres fechas durante la hidratación de un cemento, en las condiciones detalladas anteriormente. La composición y propiedades del cemento vienen en el cuadro 1.



Gráfica 1

CUADRO 1

Pérdida al fuego	0,89 %	C ₃ S	microscopio = 66,70
Residuo insoluble	0,39	C ₂ S	» = 14,70
SiO ₂	20,34	C ₃ A	» = 9,20
Al ₂ O ₃	6,77	C ₄ AF	» = 8,90
Fe ₂ O ₃	3,56		
CaO	64,22	Principio de fraguado	2 h 00 min
MgO	2,15	Fin de fraguado	6 h 50 min
SO ₃ (del clínker)	0,89	Resistencia compresión	3 días 294 kp/cm ²
Na ₂ O	0,15	Resistencia compresión	7 días 373 kp/cm ²
K ₂ O	0,65	Resistencia compresión	28 días 504 kp/cm ²
CaO libre	0,05	Resistencia flexión	3 días 65 kp/cm ²
SO ₃ total	2,19	Resistencia flexión	7 días 78 kp/cm ²
Expansión autoclave	0,08	Resistencia flexión	28 días 88 kp/cm ²

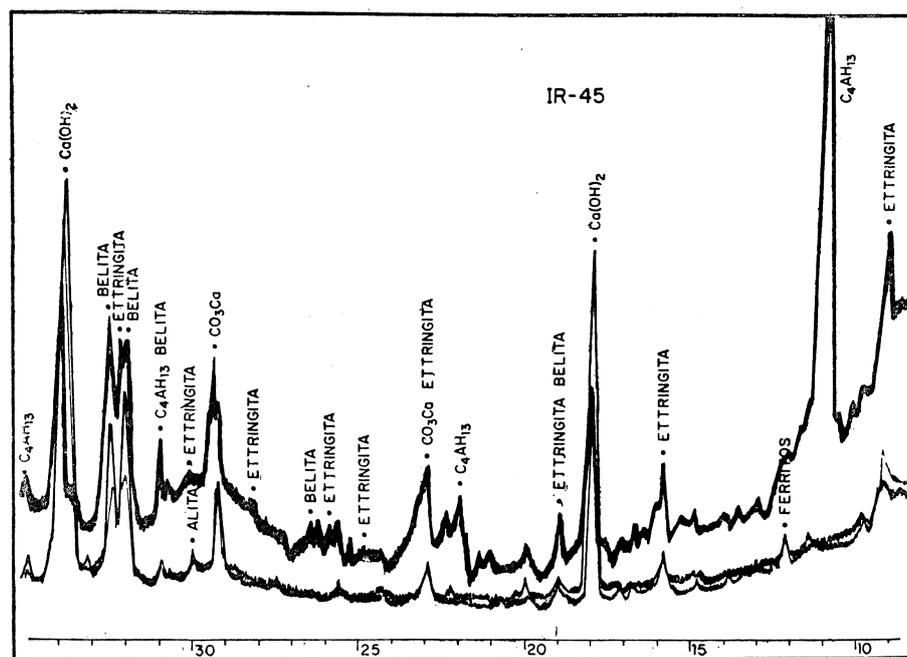
A los 7 días (línea media) se observa: la disminución en altura de los picos de la *alita* y del silicato bicálcico, respecto del cemento anhidro, y la formación de carbonato cálcico y de ettringita en pequeñas cantidades.

A los 28 días (línea fina) se acentúa el proceso anterior.

A los 58 días (línea gruesa) han disminuido extraordinariamente la *alita* y el silicato bicálcico y destacan en la gráfica los picos correspondientes al aluminato tricálcico y al ferrito aluminato tetracálcico por no haberse hidratado estas fases; la muestra se ha carbonatado fuertemente.

ii) Hidratación en una disolución que contiene resina de intercambio IR-45 (catiónica), (gráfica 2)

A los 7 días (línea media) se aprecia la disminución de los picos del aluminato tricálcico y de la fase ferrítica respecto al cemento anhidro y destacan los picos correspondientes al hidróxido cálcico.



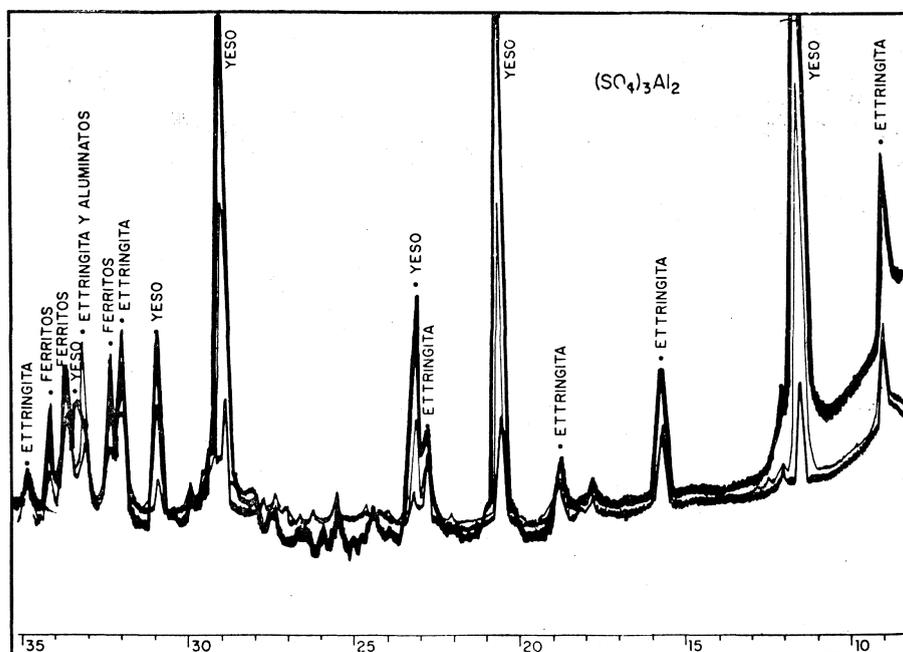
Gráfica 2

A los 28 días (línea fina) continúa la situación anterior y se aprecia claramente la *ettringita*.

A los 58 días (línea gruesa) destaca la *ettringita*, se observa la disminución del hidróxido cálcico, aparece con intensidad notable el aluminato tetracálcico hidratado, comienza la hidratación de la *alita* y resaltan los picos correspondientes a la *belita*.

iii) Hidratación en una disolución que contiene sulfato de aluminio (gráfica 3)

A los 7 días (línea media) se observa fácilmente la formación de *ettringita*, un aumento en la proporción de yeso y el comienzo de la hidratación de las fases anhidras.



Gráfica 3

A los 28 días (línea fina) ha crecido notablemente la proporción de yeso, se han hidratado preferentemente los silicatos *alita* y *belita* y el aluminato tricálcico y la fase ferrítica han dejado de hidratarse.

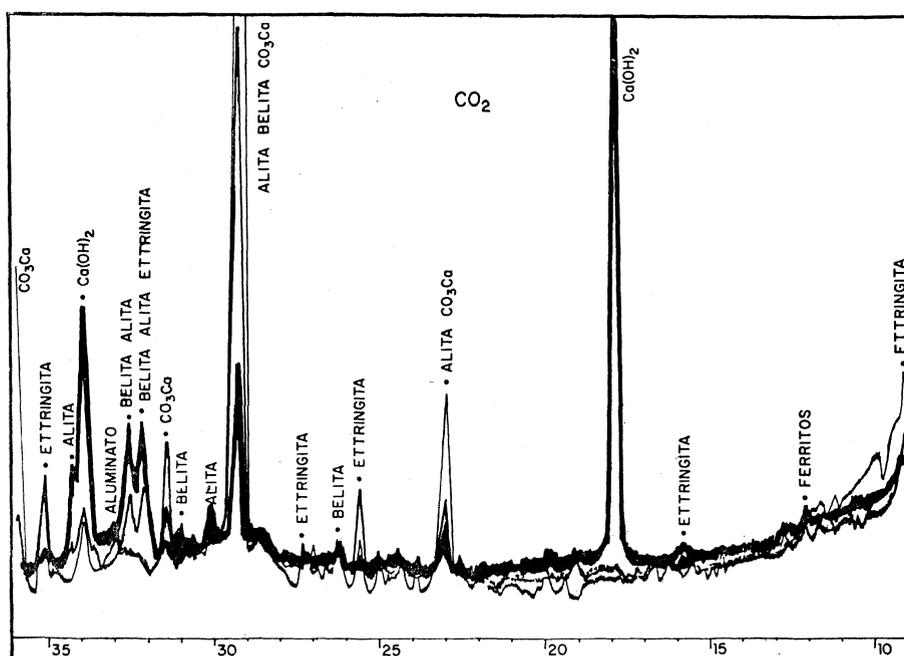
A los 58 días (línea gruesa), la cantidad de yeso presente hace que el pico principal del mismo se salga de la gráfica; ha aumentado la *ettringita*, se ha hidratado el aluminato tricálcico y permanece inalterada la fase ferrítica.

iv) Hidratación en una disolución que contiene anhídrido carbónico (gráfica 4)

A los 7 días (línea gruesa) se ha hidratado claramente el aluminato tricálcico y formado: *ettringita*, hidróxido y carbonato cálcicos.

A los 28 días (línea media) continúa la hidratación del aluminato tricálcico, *alita* y *belita*, ha variado poco la *ettringita* y se ha carbonatado el hidróxido cálcico.

A los 58 días (línea fina) se ha carbonatado totalmente la muestra, queda la *ettringita*.



Gráfica 4

INTERPRETACION

En los casos i) y ii), el líquido que recubría las probetas contenía resina de intercambio con forma de diminutas esferas.

Estas resinas no introducen en la fase líquida productos extraños que puedan complicar las reacciones agua-cemento, y al mismo tiempo eliminan determinados productos de la disolución, por lo cual tienen una aplicación particularmente apropiada, de acuerdo con los dos casos del siguiente esquema:

- a) $R.H. + M.A. = R.M. + A.H.$
 b) $r.(OH) + M.A. = r.A + M(OH).$

$$\left. \begin{array}{l} R = IRC-50 \\ r = IR-45 \end{array} \right\} \text{resinas de la BDH.}$$

M = metal o catión.

A = grupo aniónico.

(OH) = grupo hidroxilo.

H = hidrógeno.

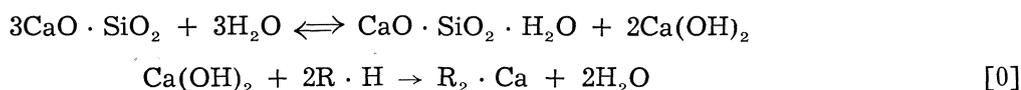
En el caso a), como resultado del intercambio de la resina y de producirse la desaparición de productos básicos que se transforman en agua, apenas disminuye el pH, ya que éste es muy elevado en la pasta ($pH = 12$) y grande la reserva alcalina de la misma — $Ca(OH)_2$ —. Por lo tanto, las reacciones resina-pasta son muy poco destacadas.

En el caso b), la resina de tipo básico acentúa, en cambio, la basicidad de la pasta, con el resultado de mantener o elevar el pH, por lo cual sus efectos son más destacados.

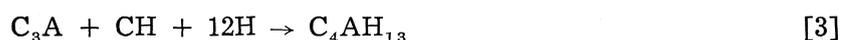
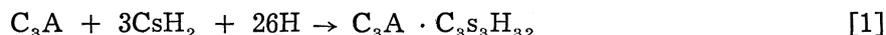
En el punto i), correspondiente a una reacción del tipo a), se observa la hidratación selectiva de las fases *alita* y *belita*, mientras que, por el contrario, las fases aluminicas y ferríticas no se hidratan, o lo hacen de forma difícilmente apreciable, sobre todo la última.

La *ettringita* formada por reacción del aluminato tricálcico y el yeso es poco soluble. Además, el hidróxido cálcico producido en la hidratación del silicato tricálcico parece ser que aumenta la solubilidad de la *ettringita* (cuando hay iones $(OH)^-$ es más estable el monosulfoaluminato; cuando hay iones SO_4^- es más estable la *ettringita*); pero como en este caso el hidróxido cálcico producido es eliminado por la resina de intercambio, la *ettringita* se mantiene insoluble, frenando la hidratación del aluminato tricálcico más enérgicamente que en la situación normal de un cemento.

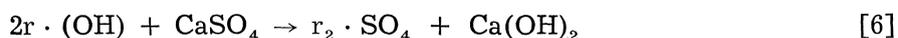
Los silicatos, en cambio, se hidratan más rápidamente, al eliminar la resina al hidróxido cálcico, según el mecanismo [0].



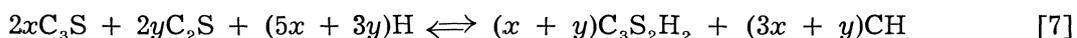
En las condiciones descritas en el punto ii) para el mismo cemento, hidratado en presencia de una resina catiónica, bajo la modalidad de una reacción del tipo b), sucede precisamente lo contrario. Normalmente, según se dijo anteriormente, el primer producto de la reacción entre el aluminato tricálcico y el yeso es la *ettringita*; mas como la resina libera en este caso grupos OH^- que aumentan la solubilidad de la *ettringita*, se acelera la hidratación del aluminato tricálcico, e incluso del menos reactivo ferrito-aluminato tetracálcico. Agotado el yeso por la formación de *ettringita*, actúa después la resina en la forma indicada y siguen otras reacciones de formación de monosulfoaluminatos y, si aún hay aluminato tricálcico, se forma finalmente aluminato tetracálcico hidratado, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Las fases silícicas se hidratan en este caso lentamente: primero la *alita* y posteriormente el silicato bicálcico, que aún a los dos meses sólo está parcialmente hidratado. La causa de la lentitud de la hidratación es el aumento de pH originado por la resina, de acuerdo con la reacción b), que en este caso particular adopta la siguiente forma:



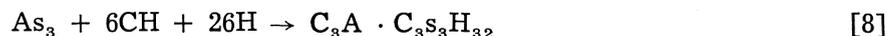
La formación de $Ca(OH)_2$, según [6], agota el yeso según [5], favoreciendo [3] en perjuicio de [1] y [2], e impide o retrasa [4]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la hidratación final del aluminato tricálcico consume, según [3], hidróxido cálcico y que la desaparición de éste acelera la hidratación de los silicatos según [4], y más en general según [7]



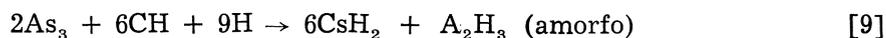
al desplazar el equilibrio de las reacciones [4] ó [7] hacia la derecha.

Debido a esto se hidratan también los silicatos, aunque con mayor lentitud.

En el caso de que la fase líquida contenga en disolución sulfato de aluminio, tal como se indicó en el punto iii), la formación de *ettringita*, según la ecuación directa

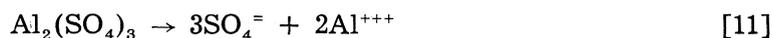


elimina hidróxido cálcico, con lo cual la reacción [8] debería acelerar la hidratación de los silicatos según las reacciones [4] y [7]. De acuerdo con la gráfica 3, sucedió así, pero en menor medida de lo que cabía esperar de [8], ya que en lugar de verificarse [8] se formó yeso en gran cantidad por la reacción siguiente:

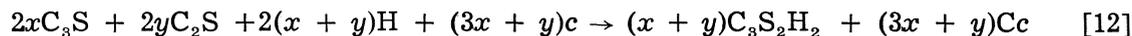


Esta reacción acelera la hidratación de los silicatos por consumir hidróxido cálcico, aunque en menor proporción (mitad) que en la reacción [8].

El hecho de que la hidratación de los aluminatos se retrase algo con respecto al fraguado del mismo cemento en condiciones normales, es decir, el hecho de que la pasta se comporte como si el cemento contuviese una mayor proporción de yeso, indica que el proceso [9] prevalece no sólo sobre el [8], explicando una cierta activación de la hidratación de los silicatos, sino también sobre la influencia del sulfato de aluminio en la solubilidad del yeso, según la cual, y de acuerdo con los procesos [10] y [11], al disminuir la concentración del yeso primitivo en la disolución, debería acelerarse la hidratación de los aluminatos según [3].



Finalmente, el efecto acelerador de la hidratación de los silicatos producido por la acción del anhídrido carbónico disuelto, tal como se estudió en el punto iv), se aplica mediante la fijación del hidróxido cálcico por carbonatación; la reacción [12] que ocurre en la pasta, es análoga en sus efectos a la reacción [9] y a las de tipo a) con resinas ácidas aniónicas.



CONCLUSIONES

Las distintas velocidades de hidratación de las fases del clínker son causadas por la diferencia entre la velocidad de hidratación de las fases silícicas (alita y belita), que actúan como más básicas, y la de las aluminicas (aluminato tricálcico y fase ferrítica), que actúan como menos básicas.

Los conceptos anteriormente explicados tienen aplicación al estudio general de la resistencia química.