

# Identificación de la fase $\alpha - C_4AH_{13}$ en la hidratación acelerada de un clínker de tipo y clase portland

J. L. SAGRERA

Dr. en Ciencias Químicas

## 0. INTRODUCCION

Dentro de los trabajos encomendados a la División de Durabilidad del Instituto "Eduardo Torroja", figura el estudio de los cementos frente a su ataque por los sulfatos. Una técnica para comprobar la formación de compuestos cristalinos en cada caso es la difracción de rayos X <sup>(1)</sup>.

Con el fin de poder identificar cada compuesto cristalino, se parte de un clínker para poder asegurar, en cuanto a los aluminatos hidratados se refiere, que no habiendo iones sulfato quedan eliminadas las fases hidratadas que los contienen en su molécula, como son el trisulfo y monosulfoaluminato tetracálcicos hidratados.

Dentro del presente trabajo, se dan diversas citas bibliográficas que confirman las experiencias realizadas en la División de Durabilidad.

## 1. CLINKER UTILIZADO

La experiencia se realiza con un clínker de fabricación nacional de tipo y clase portland. La muestra enviada de fábrica se muele hasta obtener un tamaño cuya superficie específica es de 3.240 Blaine.

La composición química elemental expresada como óxidos se determina mediante análisis químico cuyos resultados, dados en tantos por cientos ponderales, son:

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| Pérdida al fuego ... ..               | 1,00  |
| SiO <sub>2</sub> ... ..               | 20,45 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ... .. | 6,85  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ... .. | 2,51  |
| CaO ... ..                            | 64,10 |
| MgO ... ..                            | 2,54  |
| SO <sub>3</sub> ... ..                | 1,15  |
| Na <sub>2</sub> O ... ..              | 0,27  |
| K <sub>2</sub> O ... ..               | 0,82  |
| TOTAL ... ..                          | 99,33 |

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Con objeto de llevar a cabo una hidratación acelerada del clínker, se procede de igual manera que se hizo en trabajos anteriores cuando se trataba de cementos.

El clínker, una vez molido se pesa en cantidad de 500 g y se introduce en un recipiente cilíndrico de acero inoxidable, con tapa del mismo material perfectamente ajustada mediante junta de goma. Dentro del mismo recipiente se añaden 1.000 c.c. de agua y 1.400 g de bolas de acero. El conjunto, con la tapa perfectamente cerrada, se coloca en una máquina vibratoria que trabaja ininterrumpidamente durante 126 horas <sup>(5)</sup>.

Con el fin de estudiar las fases cristalinas formadas en el proceso de la hidratación acelerada, a intervalos de tiempo, se toma muestra de la caja cilíndrica y, una vez filtrada la pasta, se lleva al portamuestras de difracción de rayos X, donde con las condiciones operatorias

- anódo de cobre trabajando a 40 kV y 24 mA,
- rendijas de colimación: 1°-0,2-1°,
- factores de escala: 8-2-1,
- velocidad de la carta: 40,
- velocidad de goniómetro: 2° por minuto,
- tensión del contador proporcional: 1.650 V,

se obtienen los siguientes resultados:

|           |                       |                   |
|-----------|-----------------------|-------------------|
| 6 horas   | $C_3A$ anhidro        | — ( 7 unidades)   |
| 24 horas  | $C_3A$ anhidro        | — ( 5 unidades)   |
|           | $Ca(OH)_2$            | — (23 unidades)   |
|           | $\alpha - C_4AH_{13}$ | — ( 6,2 unidades) |
| 30 horas  | $C_3A$ anhidro        | — ( 4,5 unidades) |
|           | $Ca(OH)_2$            | — (27,5 unidades) |
|           | $\alpha - C_4AH_{13}$ | — ( 7,5 unidades) |
| 48 horas  | $C_3A$ anhidro        | — ( 1,5 unidades) |
|           | $Ca(OH)_2$            | — (34 unidades)   |
|           | $\alpha - C_4AH_{13}$ | — (17,5 unidades) |
| 72 horas  | $Ca(OH)_2$            | — (35,5 unidades) |
|           | $\alpha - C_4AH_{13}$ | — (26,5 unidades) |
| 96 horas  | $Ca(OH)_2$            | — (30 unidades)   |
|           | $\alpha - C_4AH_{13}$ | — (28,5 unidades) |
| 126 horas | $Ca(OH)_2$            | — (27 unidades)   |
|           | $\alpha - C_4AH_{13}$ | — (31,5 unidades) |

Las unidades tomadas son arbitrarias pero proporcionales a la cantidad de cada fase.

El pico medido en cada difractograma de rayos X, para la fase  $\alpha - C_4AH_{13}$ , ha sido el

correspondiente a 8,2 Å cuyo valor  $2\theta = 10,70^\circ$ . La posición de dicho pico privativo tiene varios valores según Schippa <sup>(2)</sup> 8,4 Å y Roberts <sup>(2)</sup> 8,2 Å; aunque la revista "Journal of the American Ceramic Society", Vol. 42, n.º 3, marzo 1959, da como picos principales los correspondientes a espaciados 7,92; 3,99 y 2,87, según orden decreciente de potencia.

Como comprobación de la existencia de la fase  $\alpha - C_4AH_{13}$ , se dejó la muestra hidratada a 72 horas en un sobre de papel durante un tiempo de 60 días, aproximadamente, a temperatura ambiente y, al ser alterada por el  $CO_2$  ambiental, se pensó que, siguiendo la teoría de Chatterji <sup>(3)</sup>, podía comprobarse la formación de carboaluminato con doce moléculas de agua de fórmula  $C_3A\frac{1}{2}CaCO_3 \cdot 12H_2O$ , cuyo pico representativo corresponde a un espaciado de 7,6 Å.

En nuestra gráfica de rayos X se puede apreciar que, efectivamente, existe un pico en 7,6 Å y otro en 3,76 Å, que, a su vez, coincide con los picos dados por Jones <sup>(4)</sup> para la fase carboaluminato con doce moléculas de agua.

Si la muestra permanece en ambiente húmedo, y con la acción del  $CO_2$  ambiental, se ha comprobado que aumenta la formación de la fase carboaluminato. La experiencia se ha realizado dejando la muestra montada en el equipo de rayos X durante un tiempo de 3 días, en contacto con el  $CO_2$  ambiente y cercana a un pedazo de algodón mojado en agua.

La formación del carboaluminato, partiendo del  $\alpha - C_4AH_{13}$  por la acción del  $CO_2$  ambiental, se ha llevado a cabo para, partiendo de la teoría de Chatterji <sup>(3)</sup>, comprobar que la fase aluminica formada en la hidratación acelerada tiene la fórmula  $\alpha - C_4AH_{13}$ , y que su porcentaje aumenta rápidamente hasta las 72 horas de hidratación acelerada, para luego aumentar lentamente hasta el final del ensayo a las 126 horas de hidratación acelerada.

Llevar a cabo el presente trabajo usando clínker tiene por objeto poder conocer, de una forma segura, las fases aluminato-hidratadas de un cemento cuando se emplea una relación agua/cemento de dos unidades, ya que, al ser elevada dicha relación (normalmente se utilizan relaciones de 0,4), los compuestos formados son poco conocidos y, tratándose de cementos, las fases aluminatos del clínker se pueden enmascarar con las fases sulfato propias del cemento, debido al yeso añadido al clínker en la fabricación de todo cemento tipo y clase portland.

Como continuación del presente trabajo se llevará a cabo el correspondiente al estudio de las fases hidratadas de dos cementos: uno tipo y clase portland, y otro tipo portland, clase PAS, empleando una relación agua/cemento igual a dos unidades, o sea, utilizando una hidratación acelerada.

La identificación de las fases cristalinas presentes en estos dos cementos hidratados con alta relación agua/cemento será mucho más segura, ya que puede partirse de un conocimiento detallado de las fases aluminato-hidratadas presentes en todo clínker y, por tanto, en el que se estudia en el presente trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) GARCIA DE PAREDES, P. y SAGRERA, J. L.: "Contribution de la diffraction des rayons X a la connaissance des réactions entre les liants hydrauliques et les sulfates". Revue des Matériaux de Constructions, n.ºs 669-670.
- (2) SCHIPPA, G. y ROBERTS, M. H.: Proceedings, Vol. 60, 1960, pág. 1.020.
- (3) CHATTERJI, S. y JEFFERY, J. W.: "The effect of various heat treatments of the clinker on the early hydration of cement pastes". Magazine of Concrete Research, Vol. 16, n.º 46, March 1964.
- (4) JONES, F. E.: Building Research Current Papers Research Series, DSIR, Londres, 1962.
- (5) GARCIA DE PAREDES, P. y SAGRERA, J. L.: "Hidratación acelerada de conglomerantes hidráulicos utilizados en el ensayo de Le Chatelier-Anstett", Revista ION, Vol. XXX, n.º 353, diciembre 1970.