

MORFOLOGIA DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATAACION DEL CLINQUER

Pablo KITTL*
Hernán CASTRO**
F.S. BRETAS**

RESUMEN.

Se hace una revisión de las diferentes teorías de la hidratación y su conexión con la morfología de los productos de hidratación. También se muestra la importancia del espacio libre para que se desarrollen aquellos productos que, como el Ca(OH)_2 , crecen a partir de una solución saturada. La tobermorita, o CHS, presenta, en general, una estructura que es irresoluble con los métodos de la microscopía electrónica de barrido, MEB.

INTRODUCCION

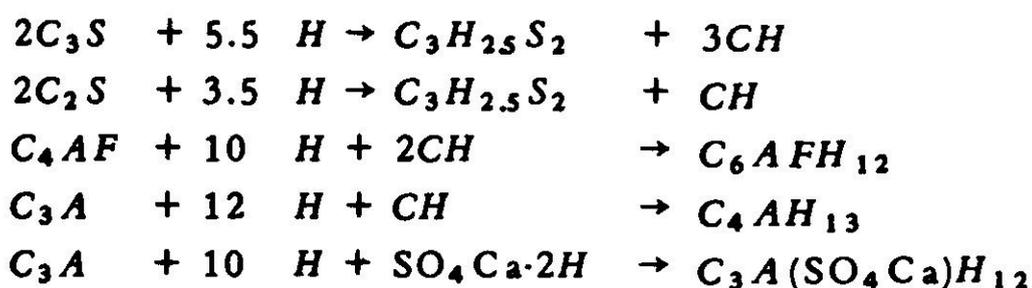
El objeto del presente trabajo es la descripción de la morfología de los productos de hidratación del clínquer, el cual, molido finamente y mezclado con yeso, formará el cemento. El clínquer es el producto de la reacción de determinadas proporciones de $C \equiv \text{CaO}$ ($\sim 65\%$), $S \equiv \text{SiO}_2$ ($\sim 25\%$), $A \equiv \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\sim 6,5\%$) y $F \equiv \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\sim 3,5\%$). En el producto comercial existen otros elementos — que vienen con las materias primas y que pueden ser nocivos, como el Mg — pero no serán considerados en el presente trabajo. Como resultado de la combinación antes dicha el clínquer contiene principalmente cuatro fases, de las cuales la principal — por su contribución a la resistencia del cemento — es el C_3S , siguiendo luego las otras fases C_2S , C_3A y C_4AF . La proporción aproximada

* Investigador IDIEM.

** Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sao Carlos.

de un clínquer común es de 65% C_3S , 15% C_2S , 12% C_3A y 8% C_4AF , aunque pueden presentarse grandes variaciones en las proporciones.

En contacto con el agua $H \equiv H_2O$, las fases del clínquer reaccionan produciendo productos de hidratación, de acuerdo a las reacciones que siguen:



La tercera y cuarta reacción consideran la presencia de portlandita (CH) que aparece como producto de la hidratación del C_3S o del C_2S , como se ve en las dos primeras reacciones. Mientras que la quinta considera la presencia del yeso y su reacción con el C_3A para formar la etringita primaria¹, reacción expansiva que conviene que se produzcan al preparar la pasta de cemento. En estas reacciones el $C_3H_{2.5}S_2$, o tobermorita, es insoluble y por lo tanto, sin discusión, las dos primeras reacciones son irreversibles. Se entiende que las reacciones son aproximadas y muy variables con las condiciones de hidratación o el contenido de impurezas del clínquer.

Las teorías que existen para el mecanismo de hidratación son la de la disolución cristalización de Le Chatelier² y Michaelis³ modernamente sostenida por Williamson; y la topoquímica, modernamente sostenida por Kapranov⁴. Una teoría implica la disolución y cristalización posterior por sobresaturación² o por floculación³. La otra una reacción en la interfase H -clínquer, donde se producen los iones Ca^{++} y el CHS^* insoluble. Un modelo interesante es el de Magnan⁵, que coincide con el primer modelo de Kapranov y lo considera válido para el caso de los materiales cálcicos solubles, como el $SO_4Ca^{1/2}H$ y el CA , en lo que también coincide con Kapranov; el otro contiene la idea nueva de que el H moviliza en la interfase el ión Ca^{++} , quedando un esqueleto de S , que tiene una reacción puzolánica con el CH , formando la CHS . De todos modos el modelo real es una mezcla de los dos, las fases C_3S y C_2S se hidratan formando una capa porosa pero insoluble de CHS que crece por la llegada, por difusión, de H o CH a través de sí misma; mientras que el CH precipita a partir de una solución sobresaturada formada por el CH que no puede reaccionar con el Si del C_3S para formar el CHS . Al mismo tiempo se están hidratando, en el clínquer, el C_3A y el C_4AF , cuyos productos de hidratación son solubles y a los cuales, por lo tanto, corresponde un mecanismo de formación por precipitación a partir de una solución sobresaturada en un medio con CH o SO_4Ca . Ludwig⁶ habla de un hidrato interno y otro externo, Terrier habla también de lo mismo⁷, pe-

* En adelante en lugar de $C_3H_{2.5}S_2$.

ro recientes trabajos de Kittl⁸ no lo han encontrado.

Sobre la morfología de los productos de hidratación existen algunos trabajos pioneros en el cemento como los de Brownmiller⁹; Terrier y Moreau⁷ que, pese a que se han usado las mejores técnicas posibles dentro de la microscopía óptica para investigar la pasta de cemento, no han conseguido resultados de gran valor. Definitivamente, salvo casos muy especiales – que dejamos para ser tratados más adelante – la morfología de los productos de hidratación del cemento están más allá del poder separador del microscopio óptico.

Las observaciones de microscopía electrónica de transparencia ya comenzaron en 1954 y hay una revisión de Grudemo de 1964¹⁰. En esa época se hidrataba en un exceso de agua y luego se observaban los productos de la hidratación al microscopio electrónico de transparencia. Comúnmente se observa material fibroso de aproximadamente 1 μm de largo, algunas veces como hojas enrolladas de un espesor aproximado de 100 Å. Una discusión de la estructura observada fue hecha por Taylor¹⁰, Brunauer y Kantro¹⁰ y Copeland y Kantro¹⁰.

Hidratando cada una de las fases en particular pueden observarse en el caso del C_3A y del C_4AF formaciones de cristales bien formados de C_3AH_6 y, en el caso del C_4AF , la formación de cristales de un aluminato cálcico hidratado más CH y algunas veces un componente amorfo del hierro. Estos productos tienen una forma geométrica definida y son observables con un microscopio óptico.

METODOS EXPERIMENTALES

Quedaba luego descartado el proseguir estas investigaciones con auxilio de la microscopía óptica e incluso la microscopía electrónica de transparencia. En el primer caso porque sólo algunos de los productos de hidratación son detectables debido al poder separador inherente al microscopio óptico y por otra parte, debido a la baja profundidad de campo, no es posible la observación de muestras fracturadas. En el caso del microscopio electrónico de transparencia, la preparación de muestras en un exceso de agua parece tener poco que ver con el proceso de hidratación en la pasta, y el molido y posterior observación del polvo destruye la morfología, y la réplica – de muestras fracturadas – es demasiado laboriosa. Quedaba luego la observación por microscopía electrónica de barrido, MEB, y, en algunos casos, la microscopía óptica.

Es obvio, por otra parte, que la morfología de los productos de hidratación dependerá del grado de empaquetamiento de la muestra que se hidrata. Así que por un lado debe comenzarse por las muestras en las que los productos de hidratación pueden desarrollarse en una solución y finalizar con aquellos en que debido al empaquetamiento no pueden desarrollarse fases cristalinas. Esto para aquellos productos que precipitan a partir de una solución saturada como el CH , el C_3AH_6 y el $C_3A(SO_4Ca)H_{12}$, porque la CHS – que se forma por un proceso

tipo puzolánico – no podrá, de acuerdo a esta idea, presentar nunca fases cristalinas.

La observación de muestras pulidas e hidratadas en el MEB fue comenzada por Kittl y Castro^{11,12}, mientras que la observación de pastas fue realizada por Diamond¹³, Krzwoblocka – Laurow, Marcinkowsky¹⁴, Chatteryi¹⁵, Thaoluw¹⁶, Negro¹⁷, Murat¹⁸, Dron¹⁹, Regourd²⁰, alcanzando gran desarrollo en el Congreso de Moscú. Recientemente Walsh, Ottony, Taylor y Marcinkowsky han presentado la morfología de la pasta del cemento portland fracturado.

RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSION DE LOS MISMOS

En el caso de una muestra pulida y atascada con agua quieta Kittl y Castro¹¹, Figs. 1 y 2, obtuvieron una capa tipo gel y cristales con fases cristalinas. Esto

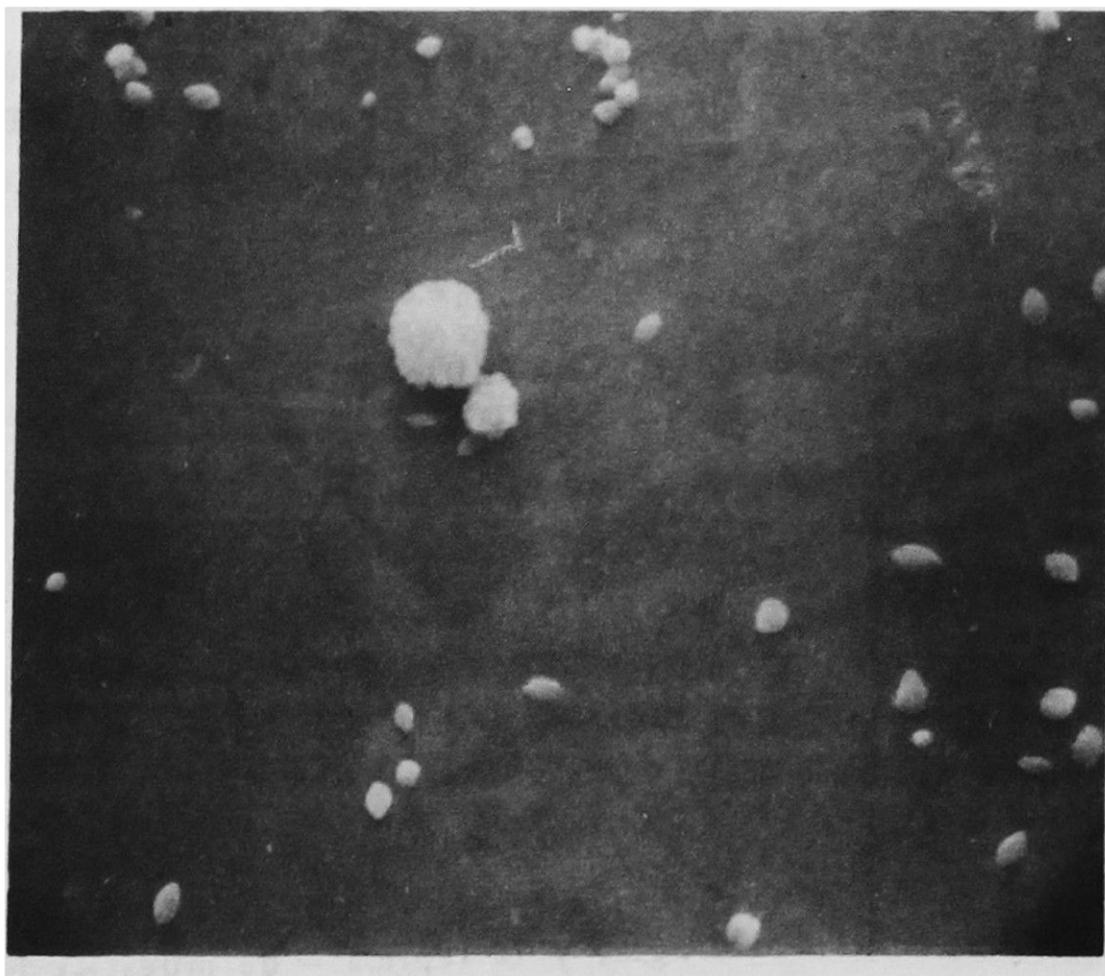


Fig. 1. Clínquer pulido e hidratado con agua quieta durante 3 minutos. Matriz cubierta con una capa de gel de Si y sobre la que precipitaron cristales de CH. Según Kittl y Castro¹¹. Microscopía electrónica de barrido 2150 X.

implica que se pudo solubilizar el C del clínquer, pero que el CH disuelto no reaccionó con el S para formar CHS, sin embargo, la velocidad de disolución del C y probablemente del C_3A y C_4AF fue suficiente como para que precipitaran cristales de CH. Cuando el ataque fue realizado con agua en movimiento la capa de gel de Si fue arrancada¹¹, Figs. 3 y 4. Esto está de acuerdo con la idea

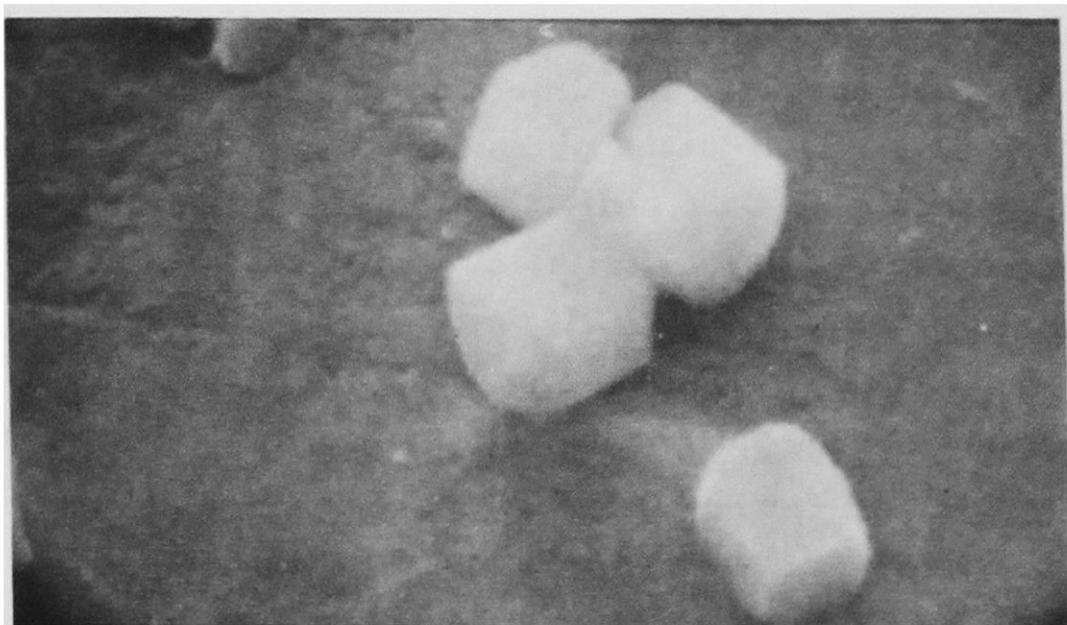


Fig. 2. Clínquer pulido e hidratado con agua durante 3 minutos. Matriz cubierta con una capa de gel Si y sobre la que precipitaron cristales de CH . Según Kittl y Castro¹¹. Microscopía electrónica de barrido 12 000 X.

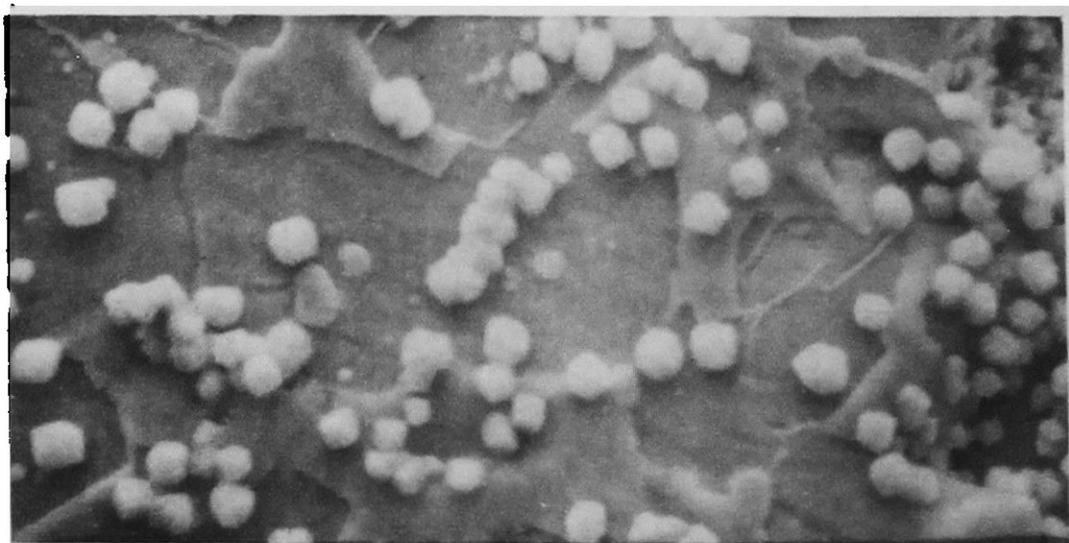


Fig. 3. Clínquer pulido e hidratado con agua corriente durante 3 minutos. El gel de Si ha sido desprendido y quedan al descubierto las fases del clínquer sobre la cual precipitaron cristales de CH . Según Kittl y Castro¹¹. Microscopía Electrónica de barrido 1 100 X.

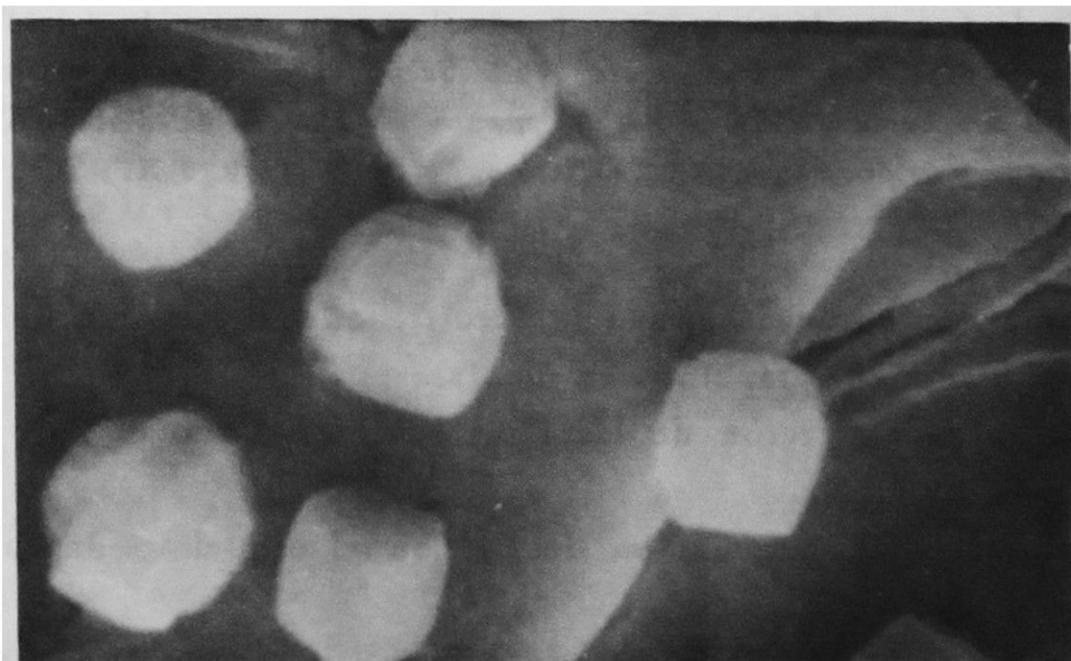


Fig. 4. Clínquer pulido e hidratado con agua corriente durante 3 minutos. El gel de Si ha sido desprendido y quedan al descubierto las fases del clínquer sobre la que precipitaron cristales de CH . Según Kittl y Castro¹¹. Microscopía electrónica de barrido 5 100 X.

de Magnan⁵ de que es necesario una acción tipo puzolánico para la formación de un gel del tipo *CHS* en forma de folios como indica la fenomenología^{13 a 20}.

Las muestras de pastas²¹ fueron obtenidas a partir de un cemento portland comercial con contenido de CaSO_4 del 3% y 10% y fueron curados durante tres días en aire húmedo y luego fracturados, observándolos luego en el MEB, Fig. 5 y 6. Se pudo observar *CH* y *CHS*, pero el gel de *CHS* es un agregado de fibras de 250 Å o menos de diámetro y por lo tanto – en general – por debajo del poder de resolución del instrumento. Fibras de 2000 Å o más fueron encontradas en las muestras con un contenido superior al 10% de CaSO_4 y, por lo tanto, parecen ser de $\text{C}_3\text{A}(\text{SO}_4\text{Ca})\text{H}_{12}$ y no de *CHS*.

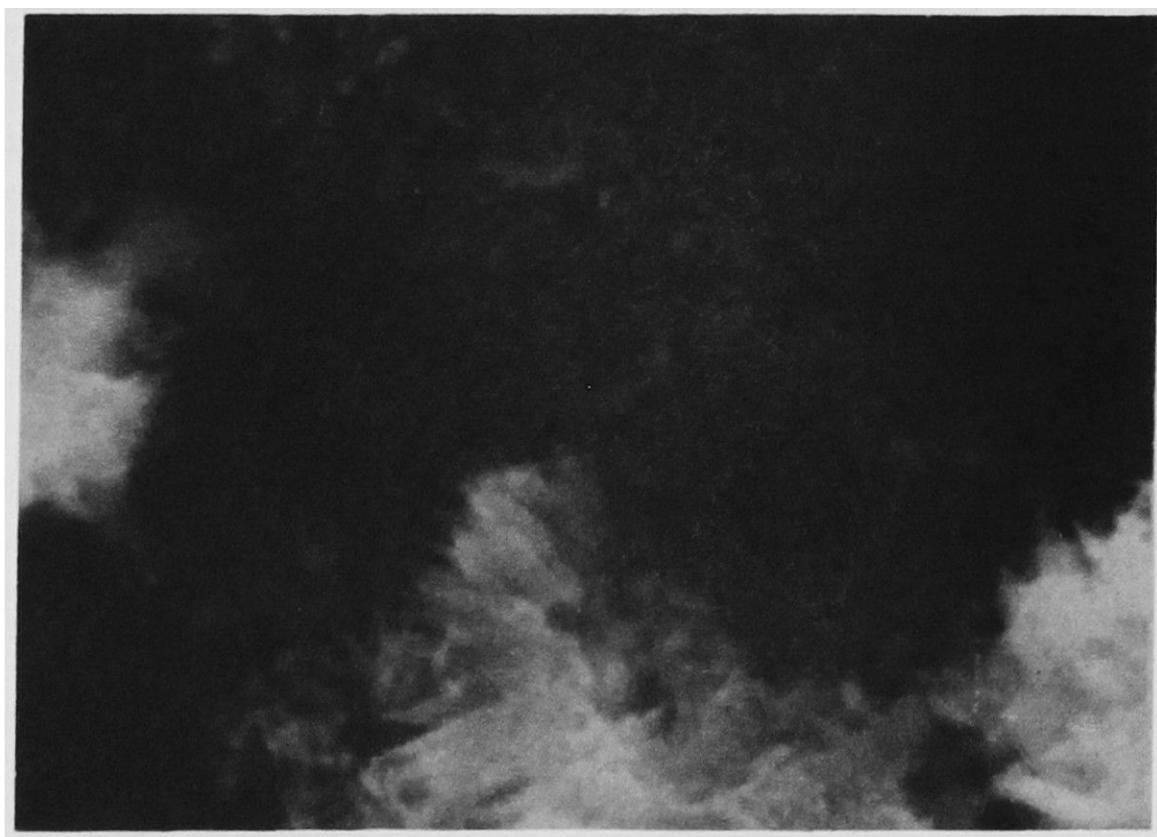


Fig. 5. Superficie de fractura de un cemento portland con un contenido del 3% de CaSO_4 , luego de tres días de hidratación $a/c = 0.5$. Se puede observar un gel de tobermorita *SHC* como un agregado de agujas de menos de 250 Å de diámetro. Microscopía electrónica de barrido. Según Kittl, Castro y Bretas²¹. 16 000 X.

Toda esta fenomenología apoya la idea de que el proceso de hidratación del clínquer está claramente separado en dos fases:

1. Disolución y precipitación de las fases solubles: *C* en el C_3S y C_2S y el C_3A y C_4AF .
2. Formación del *CHS* por acción de *CH* en el esqueleto descubierto de *S* en el C_3S y C_2S .

Estos dos procesos se verifican por difusión a través de la capa de *CHS* que se va formando. Los productos de hidratación que presentan fases cristalinas son aquellos que pueden disolverse en *H*, como el *CH*, C_4AH_{13} y el $\text{C}_3\text{A}(\text{SO}_4\text{Ca})\text{H}_{12}$ y probablemente una serie de otros parecidos de identifica-



Fig. 6. Superficie de fractura de un cemento portland con un contenido de 10% de CaSO_4 , luego de tres días de hidratación, $a/c = 0.5$. Se puede observar un agregado de agujas de aproximadamente 2000 Å, probablemente $\text{C}_3\text{A}(\text{SO}_4\text{Ca})\text{H}_{12}$. Microscopía electrónica de barrido. Según Kittl, Castro y Bretas²¹. 15 000 X.

ción morfológica muy difícil. El CHS prácticamente insoluble en H no presenta fases cristalinas. Mucho trabajo sistemático queda, luego, por hacer, para aclarar totalmente el problema de la morfología y los mecanismos de hidratación.

BIBLIOGRAFIA

1. FERNANDEZ PARIS, J.M. A propos du mécanisme de formation de l'ettringite durant la période plastique de la pâte de ciment. *Revue des Matériaux de Construction*, n° 671 - 672 (1970), p. 224.
2. LE CHATELIER, H. Thésis 1887; *Récherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*, Dunod, Paris, 1904.
3. MICHAELIS, W. *Die Hydraulischen Mörtel*, Leipzig 1869.
4. KAPRANOV, V.V. Mechanism of hydration of binders, *Cement and Concrete Research*, n° 5 (1975), p. 15.
5. MAGNAN, R. Hydration of calcic binders, *Some Recent Research on Cement Hydration Seminar in Koge*, Dinamarca, mayo 25-26, 1975, Cembureau.
6. LUDWIG, U. *Comunicación N° 75 al VI Congreso Internacional de la Química del Cemento*, Moscú, 21-28 de septiembre de 1974.
7. TERRIER, P. y MOREAU, M. Recherches sur le mécanisme de l'action pouzzolanique des cendres volantes dans le ciment, *Revue des Matériaux de Construction*, n° 613 (1966), p.379.
8. KITTL, P. *Microscopía electrónica de barrido de una muestra de cemento compactado*, Trabajo en marcha.

9. BROWNMILLER, L.T. La estructura microscópica del cemento portland hidratado, *Proceeding American Concrete Institute*, n° 39 (1943), p. 193.
10. TAYLOR, H.F.W. *The chemistry of cement*, editado por H.F.W. Taylor, Academic Press, Londres, 1964.
11. KITTL, P. CASTRO, J.H. Hidratación inicial del Clínquer, *Materiales de Construcción*, Madrid, n° 158 (1975), p. 81.
12. KITTL, P. y CASTRO, J.H. Cohesión en morteros. Efectos de aditivos. *Materiales de Construcción*, Madrid, n° 160 (1975), p. 27.
13. DIAMOND, S. Applications of scanning electron microscopy to the study of hydrated cement. *Proceeding, 3th Annual Scanning Electron Microscope Symposium, I.I.T. Research, Institute, Chicago*, abril 1970, pp. 385-392.
14. MARCINKOWSKI, M.J. y TAYLOR, M.E. Jr. Preliminary scanning electron microscopy study of concrete fracture surfaces, *Journal Applied, Physics*, n° 41, (1970), pp. 4753-4754.
15. CHATTERJI, S. JEFFERY, J.W. Further studies of the threedimensional arrangement of the hydration products of portland cement. *Indian Concrete Journal*, abril 1971, p. 167.
16. THAULOW, N. Applications of scanning electron microscopy to the study of hydrated cement. *Brunauer Colloquium*, 11 mayo 1972, Denmarks tekniske Højskole.
17. NEGRO, A. STAFFERI, L. Application du microscope électronique a balayage a l'étude du ciment et de ses produits d'hydratation 1^{er} partie: les constituants anhydres et hydratés, *Revue des Materiaux des Construction*, n° 684, (1973) p. 5. 2^{eme} partie: pâtes et mortiers, *Revue des Materiaux de Construction*, n° 868, (1973), p. 17.
18. MURAT, M. y NEGRO, A. Applications de la microscopie electronique a balayage a l'étude des laitiers et de leurs produits d'hydratation a court terme, *Materiaux et Construcctions*, n° 7, (1974) p. 253.
19. DRON, R.; HORNAIR, H. y PETIT, P. Localization du silicate de calcium hydraté dans les pâtes de laitier granulé, *Comptes Rendues Academie de Sciences*, n° 280, (1975) p. 187.
20. REGOURD, M. L'action de l'eau de mer sur les ciments. *Revue de Materiaux de Construction*, n° 693, (1975), p. 87.
21. KITTL, P.; CASTRO, J.H. y BRETAS, F.S. Estudio de las superficies de fractura del cemento portland por técnicas de microscopía electrónica de barrido, *III Congreso Latinoamericano de Microscopía Electrónica*, 22-26 de noviembre de 1976, Santiago, Chile.

MORPHOLOGY OF HYDRATION PRODUCTS OF CLINKER

SUMMARY

A review of the different theories of clinker hydration and its connection with the hydration products morphology is made. It is also shown the importance of the free space in order to develop those products that, like $\text{Ca}(\text{OH})_2$, grow from a saturated solution. Tobermorite, or CHS, presents, in general, a structure which is unresolved by SEM techniques.