

# Estudio de las transformaciones del cemento aluminoso hidratado mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectrometría Infrarroja y Análisis Térmico. Influencia del anhídrido carbónico, temperatura, humedad y adición de caliza en polvo

T. VAZQUEZ, Lledo, en Ciencias Químicas  
F. TRIVIÑO, Dr. en Ciencias Químicas  
A. RUIZ DE GAUNA, Dr. en Ciencias Químicas  
I.E.T.c.c.

## P R E A M B U L O

Se ha dicho muchas veces que los conglomerantes hidráulicos son un “algo vivo”. Esta designación es algo más que la expresión gráfica de una sucesión de reacciones que nacen en una mezcla de agua y cemento y que finalizan en un lejano estado termodinámicamente estable: entre uno y otro momento, es decir, durante su evolución, pueden aparecer fases del proceso con características resistentes menores que las previstas. El conocimiento, tanto del mecanismo de esta evolución como de los factores ambientales que la condicionan, constituye un arma eficaz para prevenir enfermedades de la construcción capaces de originar pérdidas de resistencias en las estructuras de puentes, pilares, zapatas, vigas, etc., con su consiguiente destrucción al no poder soportar las cargas para las que fueron proyectadas. Esta destrucción comporta no sólo pérdidas económicas, sino, en ocasiones, otro tipo de pérdidas más valiosas: vidas humanas.

El cemento aluminoso, con magníficas cualidades en muchos aspectos, presenta el fenómeno de la transformación de los aluminatos cálcicos hidratados inicialmente en forma hexagonal, a la forma cúbica.

La existencia de esa transformación es conocida. También lo son algunas de las condiciones que la favorecen, así como el hecho de que la misma implica pérdida de resistencias y debilitamiento de las estructuras. Sin embargo, dos circunstancias aconsejaron un más profundo estudio del problema:

- 1) Las pastas de cemento aluminoso extraídas de estructuras sometidas a examen mostraban, además de la correspondiente a la transformación hexagonal, cúbica, otras etapas de evolución de naturaleza distinta y desconocida.
- 2) La interpretación de los diagramas analíticos, especialmente los correspondientes al análisis térmico y a la espectroscopia infrarroja, de las pastas hidratadas del cemento aluminoso extraídas de hormigones que fallaron, no resultaba satisfactoria, basándose exclusivamente en los datos encontrados en la bibliografía disponible sobre el tema.

Con el propósito de aclarar ambas cuestiones se abordó el estudio del mecanismo de la hidratación, transformación y carbonatación del cemento aluminoso, para lo cual se elaboró y cumplimentó un amplio programa de trabajo.

Al término de este programa, y al hacer balance de los resultados obtenidos, éstos pueden considerarse como altamente satisfactorios desde los tres diferentes aspectos: conjunción de esfuerzos humanos y compenetración del equipo, interpretación de los diagramas analíticos y nuevas aportaciones al conocimiento de las condiciones de estabilidad y mecanismo de evolución de los cementos aluminosos hidratados.

La conjunción de las tres técnicas: Difracción de Rayos X, Espectroscopía Infrarroja y Análisis Térmico, proyectadas hacia el mismo problema, ha sido fundamental para arrojar nueva luz sobre diversos puntos oscuros. Así, ha podido ponerse de relieve, entre otras cuestiones, la decisiva participación del agua más lábil de cristalización (de las dos clases que contiene), del aluminato monocálcico hidratado en la transformación de las fases hexagonales a cúbicas; o la variación reversible en las proporciones de "aragonito" y de aluminato cálcico hidratado cúbico, cuando pastas hidratadas de cemento aluminoso fueron sometidas a la secuencia de tratamientos "CO<sub>2</sub> húmedo-vacío-CO<sub>2</sub> seco".

Como consecuencia de las nuevas observaciones realizadas acerca del comportamiento del cemento aluminoso en la hidratación y carbonatación, ha sido necesario elaborar teorías inéditas para explicarlas. Estas teorías, sin oponerse a las existentes acerca de los esquemas de comportamiento ya conocidos, dan cuenta de las nuevas observaciones. Entre aquéllas, la correspondiente a la existencia de los compuestos que en este trabajo se han denominado "CO<sub>2</sub>-hidrogranates", supone un importante paso en la comprensión de los fenómenos que pueden conducir al colapso de las estructuras fabricadas con cemento aluminoso, al mismo tiempo que abren camino a nuevas investigaciones para evitarlas.

Finalmente, merced a la experiencia acumulada en este trabajo, ha sido posible redactar una serie de reglas de buena práctica o "recomendaciones" de empleo, que matizan y amplían la serie de las existentes al tener en cuenta los nuevos descubrimientos realizados.

## RESUMEN

El presente trabajo ha sido realizado mediante el empleo de las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectrometría Infrarroja y Análisis Térmico, con el fin de aclarar puntos confusos y completar cuestiones insuficientemente estudiadas en la hidratación y carbonatación del cemento aluminoso, así como en la interpretación de los diagramas analíticos.

Para favorecer, en primer lugar, la formación inicial de determinados componentes hidratados y en segundo lugar, su evolución y transformación hacia otras formas cristalinas o amorfas, se efectuó la hidratación del cemento aluminoso en diversas condiciones de temperatura y humedad. Dada la importancia que, en el curso de la evolución de los aluminatos cálcicos hidratados, tiene la acción del anhídrido carbónico del aire, e incluso la presencia de carbonato cálcico finamente dividido, parte de las experiencias realizadas se han orientado hacia el estudio del curso de la hidratación del cemento aluminoso en presencia de estos dos factores influyentes, así como de la evolución de los componentes hidratados y carbonatados en una atmósfera de CO<sub>2</sub>.

Los siguientes grupos de ensayos formaron parte del plan de trabajo:

- a) Muestras de cemento aluminoso puro y mezclas de cemento aluminoso con carbonato cálcico se hidrataron en ambiente húmedo a las temperaturas de 20°, 43° y 216°C (autoclave). Mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectrometría Infrarroja y Análisis Térmico (Termogravimétrico y Derivatométrico), se siguió la evolución de los componentes hidratados desarrollados en esta fase previa de hidratación, al ser sometidos después a la secuencia de tratamientos "CO<sub>2</sub> húmedo-vacío-CO<sub>2</sub> seco".

- b) Se realizaron hidrataciones a 1°C en ambiente exento de CO<sub>2</sub> y contaminado por este gas, y se estudiaron las curvas de descomposición térmica de los materiales hidratados, sometidos a diversos grados de desecación previa al análisis.

Las mismas muestras se sometieron posteriormente a una temperatura de 40°C, primero en ambiente seco y después en ambiente húmedo, éste último exento de CO<sub>2</sub> y contaminado por este gas, respectivamente.

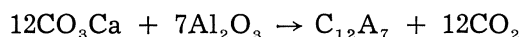
- c) Se llevaron a cabo estudios comparativos de cementos aluminosos anhidros meteorizados (con largo tiempo de almacenamiento) y sin meteorizar (con corto tiempo de almacenamiento), habiéndose estudiado sus diferencias de comportamiento en la hidratación.
- d) Se compararon las curvas de descomposición térmica, llevadas a cabo en ambiente de vapor de agua y de CO<sub>2</sub>, respectivamente, de pastas hidratadas con alto contenido de carboaluminatos y de aluminato cálcico hidratado cúbico, respectivamente.
- e) Se estudió el fenómeno del “enarenado” del cemento aluminoso hidratado, habiéndose determinado la proporción y composición del polvo superficial producido como consecuencia de dicho fenómeno.

Los resultados obtenidos en la parte experimental han conducido a establecer dos tipos de conclusiones: unas relativas a la interpretación de los diagramas analíticos, y otras que se refieren al comportamiento del cemento aluminoso en diversas condiciones ambientales de temperatura, humedad, presencia de CO<sub>3</sub>Ca y atmósfera de anhídrido carbónico.

Entre las conclusiones relativas a la interpretación de los diagramas analíticos, se pueden destacar las siguientes:

1. La necesidad de un secado suficiente de las muestras antes del análisis térmico para evitar la formación de la fase cúbica en el curso del termoanálisis, y cuya formación al desvirtuar los resultados de dicho análisis conduciría a interpretaciones erróneas.
2. Los diagramas DTG efectuados sobre muestras de cemento aluminoso hidratado insuficientemente desecadas presentan un gran pico a 100°-120°C, seguido de otro a 155°-160°C. El primero corresponde e incluye a las aguas higroscópicas, las de adsorción, las del gel de hidróxido de aluminio recién formado, así como el agua lábil y reversible de las dos clases que contiene el aluminato monocálcico hidratado CAH<sub>10</sub>. El pico de 155°-160°C corresponde a la segunda clase de agua, la más fija del CAH<sub>10</sub>.
3. Las muestras de cemento aluminoso, suficientemente secas como para no desarrollar compuestos cúbicos en el curso del termoanálisis, presentan 2 ó 3 picos en la región de bajas temperaturas. El pico de más alta temperatura (155°-170°C) corresponde a la segunda clase de agua, la más fija, del aluminato monocálcico hidratado CAH<sub>x</sub>. Por debajo de esta temperatura pueden presentarse 1 ó 2 picos. El de temperatura inferior (100°-110°C) se adscribe al agua adsorbida, y el de temperatura intermedia (110°-135°C) se atribuye al agua más lábil o reversible del CAH<sub>x</sub>.
4. Una pendiente escarpada después del pico de 155°-170°C en las curvas AT indica fases hexagonales formadas en ausencia de CO<sub>2</sub>, mientras que si la pendiente es suave con pequeños escalones es indicio de la formación de estos componentes en presencia de CO<sub>2</sub> (procedente de meteorización previa del cemento o del medio ambiente).
5. La existencia de carbonato cálcico amorfo se detecta en IR por una doble banda de absorción en la región de 1.400-1.500 cm<sup>-1</sup>. Este carbonato cálcico amorfo se encuentra presente en los cementos aluminosos anhidros meteorizados y en los hidratados a temperaturas bajas, o en las primeras edades de los hidratados a temperaturas medias en presencia de CO<sub>2</sub>.

6. Un pico en la región de temperaturas 195°-215°C corresponde al agua de hidratación de los monocarboaluminatos. Este pico está relacionado con otro, subsiguiente a una amplia ondulación, en la región de 780°-870°C y corresponde a la descarbonatación del CO<sub>3</sub>Ca liberado en la deshidratación de los carboaluminatos. Este CO<sub>3</sub>Ca se encuentra pobremente cristalizado y pierde su CO<sub>2</sub> a temperatura inferior que el de la calcita o aragonito bien cristalizados.
7. El monocarboaluminato se localiza en el espectro de infrarrojos por su banda de absorción débil a 422 cm<sup>-1</sup>. El resto de sus bandas se enmascaran con las de los demás aluminatos presentes.
8. Un pequeño pico de base ancha en la región de 220°-240°C se adscribe a la deshidratación parcial y anticipada de la alúmina hidratada AH<sub>3</sub> y del aluminato cálcico hidratado cúbico C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. El aumento de tamaño de este pico en las muestras sometidas a la acción del anhídrido carbónico, se interpreta en el sentido de que la presencia de CO<sub>2</sub> en la red cristalina del C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> relaja la fuerza de unión de algunos de sus grupos OH.
9. Un pico en la región 285°-310°C se adscribe a la deshidratación del hidróxido de aluminio. Cuando la transformación hexagonal/cúbico transcurre a temperatura relativamente baja (20°C), la temperatura del máximo del pico tiende a ser unos 10°C inferior a cuando la transformación ocurre a temperatura más alta (40°C). Esto se interpreta como que la formación de gibbsita se realiza a través de las etapas de alúmina gel y de bayerita, las cuales se transforman al envejecer en gibbsita. El hecho de que la elevación de temperatura aumente la velocidad de envejecimiento, justifica la observación experimental apuntada. La forma y localización de las bandas de absorción IR, principalmente a 970 y 1.020 cm<sup>-1</sup>, así lo confirman.
10. Una amplia ondulación con el máximo en el intervalo de temperaturas 680°-800°C se adscribe a la descarbonatación de los "CO<sub>2</sub>-hidrogranates" y a la de las mezclas de CO<sub>3</sub>Ca fina y homogéneamente disperso en una matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a que dan lugar aquéllos en su última etapa de carbonatación. Esta descarbonatación corresponde a una descarbonatación química, anterior a la térmica, según la reacción:



11. Los llamados en este trabajo "CO<sub>2</sub>-hidrogranates" se adscriben en espectrometría infrarroja a una banda débil hacia 1.080 cm<sup>-1</sup>, y a una alteración en las bandas que previamente existían en la zona de 500-600 cm<sup>-1</sup>.

Por otra parte, la contribución que aporta este trabajo al conocimiento de la estabilidad y mecanismo de evolución de los componentes hidratados en diversas condiciones ambientales, pueden resumirse en los siguientes puntos:

- a) El cemento aluminoso anhidro es capaz de carbonatarse lentamente con el transcurso del tiempo, y mucho más rápidamente en las primeras horas de amasado. Esta carbonatación, aunque cuantitativamente pequeña, influye en forma apreciable, tanto en la velocidad de hidratación, a la que reduce, como en la naturaleza de los componentes hidratados formados.
- b) La hidratación a baja temperatura (1° a 4°C) de cementos aluminosos meteorizados o de cementos no meteorizados amasados en ambiente contaminado por CO<sub>2</sub>, desarrolla fases hexagonales que retienen de alguna manera el CO<sub>2</sub> incluido en su masa y son menos cristalinas que las correspondientes en ausencia de CO<sub>2</sub>. Al someter estos cementos hidratados a las condiciones adecuadas para la transformación hexagonal/cúbico (alta temperatura y humedad), la transformación transcurre hacia la formación de monocarboaluminatos, con preferencia a la de aluminatos cálcicos cúbicos.

- c) La hidratación a temperaturas medias (20°C) y altas (40°C) de los cementos aluminosos aludidos en el apartado b) y la de las mezclas de cemento aluminoso con  $\text{CO}_3\text{Ca}$  finamente pulverizado, desarrolla fases cúbicas ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) en cantidad inferior a la normal en ausencia de  $\text{CO}_2$  o de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . La tendencia al enriquecimiento en cal de los aluminatos cálcicos hidratados, consecuente con la elevación de temperaturas en medio húmedo, conduce a la formación preferentemente de monocarboaluminatos sobre la de fases cúbicas. Estas incluyen en cantidad variable, dependiente del exceso de  $\text{CO}_2$  o de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  presente, términos de las disoluciones sólidas “ $\text{CO}_2$ -hidrogranates”.
- d) La formación de carboaluminatos disminuye o inhibe parcialmente la transformación hexagonal a cúbico del cemento aluminoso, pero no impide su degradación por el anhídrido carbónico del aire en presencia de humedad. El estado final de esta degradación está constituido por una mezcla de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , óxido de aluminio e hidróxido de aluminio.
- e) La degradación del cemento aluminoso, como consecuencia de la transformación de las fases exagonales en la fase cúbica, es favorecida y llevada a su etapa final por el anhídrido carbónico en medio húmedo. La etapa final de la degradación del cemento aluminoso comporta la destrucción de la propia fase cúbica. Esta destrucción transcurre a través de la paulatina sustitución de 2, 4 o las 6 moléculas de agua del  $\text{C}_3\text{AH}_6$  por 1, 2 ó 3 moléculas de  $\text{CO}_2$ . En las etapas intermedias de carbonatación, los compuestos  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_4\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_2(\text{CO}_2)_2$  y  $\text{C}_3\text{A}(\text{CO}_2)_3$  coexisten en forma de disolución sólida. Los compuestos  $\text{C}_3\text{AH}_4\text{CO}_2$  y  $\text{C}_3\text{AH}_2(\text{CO}_2)_2$ , que en este trabajo se denominan “ $\text{CO}_2$ -hidrogranates”, mantienen superpuestas o encastradas las estructuras del  $\text{C}_3\text{AH}_6$  y del  $\text{CO}_3\text{Ca}$  (aragonito), de forma que constituyen etapas reversibles en las que un  $\text{Ca}^{2+}$  pertenece tanto a la estructura del  $\text{C}_3\text{AH}_6$  como a la del  $\text{CO}_3\text{Ca}$  (aragonito) y es posible regenerar el  $\text{C}_3\text{AH}_6$  mediante un vacío que elimina parte del  $\text{CO}_2$ . La etapa final — $\text{C}_3\text{A}(\text{CO}_2)_3$ — está constituida por  $\text{CO}_3\text{Ca}$  (aragonito) fina y homogéneamente disperso en una matriz de alúmina anhidra.
- f) La fuerte desecación hasta la casi total eliminación de la clase más lábil del agua de cristalización del aluminato monocálcico hidratado (agua reversible), estabiliza a éste frente a la temperatura y al  $\text{CO}_2$ , en ambiente seco.
- g) La hidratación en autoclave del cemento aluminoso conduce a la formación, prácticamente exclusiva, de  $\text{C}_3\text{AH}_6$  y  $\text{AlO-OH}$  (boehmita). El comportamiento frente al  $\text{CO}_2$  húmedo de estos componentes fue el esperado, esto es, la destrucción del  $\text{C}_3\text{AH}_6$  en la forma descrita en el apartado e).

En el Esquema I se representan los procesos de hidratación y carbonatación del cemento aluminoso, deducidos de las experimentaciones efectuadas en este trabajo.

## 1. INTRODUCCION

En el curso de la labor de Asistencia Técnica que el Instituto Eduardo Torroja lleva a cabo en el campo de la construcción y de su patología, ha surgido en ocasiones el estudio y dictamen de fallos ocurridos en elementos constructivos fabricados con cemento aluminoso.

Este estudio se ha abordado, además de por los métodos de análisis correspondientes y encaminados a establecer la dosificación de cemento, corrosión de armaduras, porosidad del hormigón, relación agua/cemento ( $a/c$ ), calidad y granulometría de áridos, etc., por las técnicas de Difracción de Rayos X,\* (D.R.X.) Espectrometría de Infrarrojos\* (E.I.) y Análisis Térmico\* (A.T.).

\* En el texto a partir de este momento, y con objeto de simplificar, figuran las siglas de las diferentes técnicas: D.R.X.; E.I. y A.T.

Al aplicar estas técnicas para establecer los componentes hidratados presentes en la pasta de cemento surgieron dudas, debido a la escasa, incompleta y a veces confusa literatura sobre el tema, acerca de la interpretación de los diagramas analíticos obtenidos.

El presente trabajo ha sido emprendido con el fin de aclarar puntos confusos, completar cuestiones insuficientemente estudiadas y adquirir experiencia propia en la interpretación de los diagramas.

A este fin, para favorecer, en primer lugar, la formación inicial de determinados componentes hidratados, y en segundo lugar, su evolución y transformación hacia otras formas cristalinas o amorfas, se realizaron hidrataciones de cemento aluminoso en diversas condiciones de temperatura y humedad. Dada la importancia que, en el curso de la evolución de los aluminatos cálcicos hidratados, tiene la acción del anhídrido carbónico del aire, e incluso, la presencia del carbonato cálcico finamente dividido, el comportamiento de los componentes hidratados del cemento aluminoso frente a estos dos materiales ha formado parte de las experiencias realizadas.

A continuación, y para centrar el tema, se da una breve reseña de los componentes que, según la bibliografía, forman parte del cemento aluminoso, tanto anhidro como hidratado, así como de las transformaciones que pueden experimentar.

El cemento aluminoso que aquí se estudia y al que se refiere este trabajo es el cemento aluminoso "fundido", fabricado a partir de bauxita y caliza.

### 1.1. El cemento aluminoso anhidro

Está constituido en su mayor parte (más del 60 %) por aluminato monocálcico (CA)\*. Se han encontrado también  $CA_2$  y  $C_{12}A_7$ . El  $C_{12}A_7$  puede estar presente si la relación  $Al_2O_3/CaO$  es más baja de lo normal, y el  $CA_2$  puede formarse como consecuencia de faltas de homogeneidad locales. El  $C_3A$  no debe encontrarse en ningún cemento aluminoso de composición normal.

Existen dos componentes conteniendo  $SiO_2$ . Si la proporción de  $SiO_2$  es inferior al 5 %, el cemento aluminoso contiene  $\beta-C_2S$ . Al aumentar la cantidad de  $SiO_2$  en el clinker aparece la gehlenita ( $C_2AS$ ), que aumenta con el porcentaje de  $SiO_2$ .

El cemento aluminoso también contiene óxidos de hierro en estado ferroso y férrico. La mayor parte del óxido férrico parece encontrarse como alúmino-ferritos cálcicos con composiciones intermedias entre el  $C_4AF$  y el  $C_6AF_2$ , aunque el CA y  $C_{12}A_7$  también pueden contener algo de  $Fe_2O_3$  en disolución sólida. Existe cierta incertidumbre acerca del papel del óxido ferroso en los cementos aluminosos. Se sabe que puede aparecer libre formando parte del vidrio, y que interviene en la formación del "componente fibroso" del clinker.

### 1.2. El cemento aluminoso hidratado

La naturaleza y proporciones de los componentes que pueden encontrarse en los cementos aluminosos hidratados varían según las condiciones de temperatura y humedad a que estuvo sometido desde que fue amasado, así como, según se probará en este trabajo, de la humedad existente en la muestra en el momento de efectuar el análisis. También depende del tiempo transcurrido desde el comienzo de la hidratación y de las posibilidades de acceso, al interior de su masa, del anhídrido carbónico del aire, así como de su concentración en el mismo.

\* C = CaO; A =  $Al_2O_3$ ;  $CA_2$  =  $CaO(Al_2O_3)_2$ ;  $C_{12}A_7$  =  $(CaO)_{12}(Al_2O_3)_7$ ;  $C_3A$  =  $(CaO)_3(Al_2O_3)$ ; CA =  $(CaO)(Al_2O_3)$ ;  
S =  $SiO_2$ ;  $C_2AS$  =  $(CaO)_2(Al_2O_3)(SiO_2)$ .

Los componentes mayoritarios que en unos u otros casos pueden estar presentes son los siguientes:

- a) *Aluminatos cálcicos hexagonales*: Son metaestables a la temperatura ordinaria y pueden encontrarse en sus versiones monocálcicos hidratado ( $\text{CAH}_x$ ) y bicálcico hidratado ( $\text{C}_2\text{AH}_8$ ). El aluminato tetracálcico hidratado  $\text{C}_4\text{AH}_{13-19}$  o las disoluciones sólidas  $\text{C}_2\text{AH}_8$ - $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  no se suelen encontrar, aunque Farran (1) ha señalado su formación cuando el cemento aluminoso se hidrata en contacto con árido calizo.

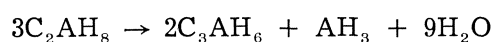
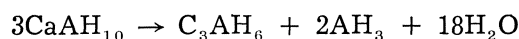
Es necesario señalar, por la importancia que tiene, como se verá en el curso de este trabajo, en la mayor o menor estabilidad del  $\text{CAH}_x$  frente a la transformación a aluminato cúbico, que el  $\text{CAH}_x$  parece contener 10 moléculas de agua ( $x = 10$ ) en contacto con las aguas madres (2) y cuando se seca en atmósfera de 80 % de humedad relativa (H.R.). Secado en atmósfera con 40 % de H.R. se convierte en  $\text{CAH}_7$ , con igual diagrama de rayos X que el  $\text{CAH}_{10}$ . Secado sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ , el contenido de agua se reduce a 5,5 moléculas.

En la hidratación en pasta por debajo de 25°C, el principal componente hidratado formado en las primeras etapas es el  $\text{CAH}_{10}$ , pero el  $\text{C}_2\text{AH}_8$  puede aparecer más corrientemente en las últimas etapas de la hidratación.

- b) *Aluminato cálcico cúbico*: ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ). Es la única forma estable a la temperatura ordinaria en el sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ . La velocidad de conversión de los aluminatos hexagonales en el aluminato cúbico es lenta por debajo de 25°C, pero se acelera con la elevación de temperatura.
- c) *Hidróxido de aluminio* ( $\text{AH}_3$ ): Este compuesto puede aparecer como un producto directo de la hidratación del  $\text{CA}_2$  o como resultado de la evolución del aluminato monocálcico  $\text{CAH}_x$  hacia aluminatos cálcicos hidratados más básicos ( $\text{C}_2\text{AH}_8$  y  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ). El hidróxido de aluminio en las primeras etapas de su formación probablemente esté en forma de gel, el cual rápidamente evoluciona hacia la forma cristalina de gibbsita o  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ , con o sin las etapas intermedias de boehmita [ $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ] y/o bayerita [ $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ].
- d) *Carboaluminatos*: Bajo las condiciones normales de exposición al aire, el cemento aluminoso puede reaccionar con el  $\text{CO}_2$  y formar carboaluminatos, de los cuales se han señalado los siguientes (3):  $\text{C}_3\text{A}3/4\text{CaO}1/4\text{CO}_3\text{CaH}_{11-12}$ ,  $\text{C}_3\text{A}3/4\text{CaO}1/4\text{CO}_3\text{CaH}_9$ ,  $\text{C}_3\text{A}1/2\text{CaO}1/2\text{CO}_3\text{CaH}_x$  y  $\text{C}_3\text{ACO}_3\text{CaH}_{10-11}$ ,  $\text{C}_3\text{ACO}_3\text{CaH}_6$  y  $\text{C}_3\text{A}3\text{CO}_3\text{CaH}_{32}$ .
- e) Las fases que contienen sílice,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  y  $\text{C}_2\text{AS}$ , se supone que se hidratan de la forma habitual en el cemento portland (tobermorita) y a  $\text{C}_2\text{ASH}_8$ , respectivamente, aunque la presencia del  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  no ha sido señalada.
- f) Los productos de hidratación de los constituyentes que contienen hierro pueden incluir una serie de disoluciones sólidas de composición entre el  $\text{C}_3\text{AH}_6$  y el  $\text{C}_3\text{FH}_6$ , así como ferritos del tipo  $\text{C}_2\text{FH}_x$ ; éstos últimos procedentes de la hidratación del  $\text{C}_4\text{AF}$ . También se ha detectado geles de hidróxido de hierro.

### 1.3. La transformación del cemento aluminoso hidratado

Puesto que en el diagrama  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  la única fase estable a la temperatura ordinaria es el aluminato cúbico  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , todas las fases metaestables hexagonales, descritas en el apartado 1.2, tienden a transformarse en la fase estable con liberación simultánea de hidróxido de aluminio y agua según los siguientes esquemas:



Esta transformación va asociada a la conocida reducción en las resistencias mecánicas de los conglomerados fabricados con cemento aluminoso y que se adscribe a las siguientes causas:

- a) Rotura mecánica de los enlaces del cemento correspondientes al  $\text{CAH}_{10}$ .
- b) Fuerza de ligazón de la mezcla  $\text{C}_3\text{AH}_6 + \text{AH}_3$  inferior a la del  $\text{CAH}_{10}$ .
- c) Aumento en la porosidad debido a la evaporación del agua liberada en la transformación.

Parecen existir pruebas de que la última de estas causas es la que más contribuye a la disminución de resistencias mecánicas. La utilización para el amasado de relaciones  $a/c$  inferiores a 0,4 (4), se preconiza actualmente como remedio para evitar o reducir al máximo esta pérdida de resistencias. Con ello se pretende que quede una cantidad de cemento anhidro suficiente para fijar por hidratación el agua liberada en la transformación, y evitar así el aumento de porosidad.

### 1.3.1. Factores que afectan a la transformación

Es importante conocer los factores que afectan a la transformación. Tanto la velocidad de conversión de los aluminatos hexagonales en cúbicos como la evolución del gel de alúmina metaestable hacia gibbsita [ $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ] bien cristalizada, aumentan al crecer la temperatura y el pH del medio (5). La humedad ambiente ejerce una gran influencia en la velocidad de conversión, de tal forma que ésta se reduce mucho en ambiente seco, aun a altas temperaturas.

El tamaño de los cristales y el grado de ordenación de los hidratos y geles formados inicialmente tienen un efecto considerable en la velocidad de conversión. Así, los hidratos hexagonales desarrollados a bajas temperaturas y dejados madurar a estas bajas temperaturas presentan una velocidad de conversión mucho más reducida, aun en condiciones favorables a la conversión (altas temperaturas y humedades), que los hidratos hexagonales no madurados (5).

### 1.3.2. Retardadores o inhibidores de la transformación

Existen referencias bibliográficas que señalan a determinados compuestos como retardadores o inhibidores de la transformación de los aluminatos hexagonales en cúbicos. Así, Searsale (6) indica que ciertos agentes de acción superficial retrasan la transformación y reducen la pérdida de resistencias mecánicas de los hormigones aluminosos. Young (7), estudiando estos compuestos y su modo de acción, señala que los compuestos que estabilizan el  $\text{CAH}_{10}$  retardan también fuertemente la hidratación del cemento aluminoso de forma que no es posible el rápido desarrollo de resistencias. Metha (8), después de pasar revista a las distintas adiciones ensayadas (gérmenes de aluminatos cálcicos hidratados, puzolanas,  $\text{SO}_4\text{Ca}$ ,  $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ ,  $\text{ClNH}_4$ , fosfato sódico, polialcoholes, agentes superficiales aniónicos y catiónicos, ligninsulfonatos, etc.), preconiza, como medio efectivo de prevenir la transformación, la adición de 5 % del compuesto  $3\text{CA}\cdot\text{SO}_4\text{Ca}$ . La acción de este compuesto ha sido estudiada por Collepardi, Marcialis y Turriziani (9), los cuales han encontrado que adiciones de 5-10 % de  $3\text{CA}\cdot\text{SO}_4\text{Ca}$  al cemento aluminoso impiden la transformación de las fases hexagonales a la fase cúbica para temperaturas de hasta casi 40°C. La protección proporcionada por el  $3\text{CA}\cdot\text{SO}_4\text{Ca}$  es más eficaz si la hidratación y curado iniciales se verifican a baja temperatura.

En general, la acción de los compuestos estabilizadores de las fases hexagonales se explica por la formación de una capa que los recubre superficialmente e impide la conversión a través de su disolución. Esto puede aplicarse tanto a los compuestos orgánicos, por adsorción o formación de complejos en la superficie, como al compuesto  $3\text{CA}\cdot\text{SO}_4\text{Ca}$ , que



al hidratarse forma monosulfoaluminato cálcico  $C_3A \cdot SO_4CaH_{12}$ ; el cual se deposita sobre los aluminatos hexagonales. Cuanto más eficiente es el recubrimiento, más lenta es la conversión. En el caso del  $3CA \cdot SO_4Ca$ , su eficacia como retardador depende de la cantidad y permeabilidad del monosulfoaluminato hidratado formado. Cuanto mayor cantidad de  $3CA \cdot SO_4Ca$  se añade, mayor cantidad de  $C_3A \cdot SO_4Ca \cdot H_{12}$  recubrirá los aluminatos hexagonales, mientras que las bajas temperaturas favorecen la formación de un sulfoaluminato solo ligeramente cristalino (9) y por eso poco permeable.

Kalousek (10), por su parte, afirma que el  $SO_4^-$  inhibe la formación de la fase cúbica  $C_3AH_6$ , por estabilización de la forma hexagonal  $C_4AH_{12-13}$ .

## **2. ESTUDIO, POR DIFRACCION DE RAYOS X, DE LA FORMACION Y EVOLUCION DE LOS COMPUESTOS DESARROLLADOS EN LA HIDRATAcion Y CARBONATACION DE LOS CEMENTOS ALUMINOSOS BAJO DISTINTAS CONDICIONES AMBIENTALES**

### **2.1. Hidratación del cemento aluminoso puro a 20° y a 40°C. Comportamiento de los hidratos formados frente al CO<sub>2</sub> húmedo**

#### *2.1.1. Preparación de las muestras*

Con el fin de llevar a cabo el trabajo experimental propuesto se hizo una pasta de cemento aluminoso, amasándolo con agua en la relación agua/cemento = 0,26. La pasta amasada se dividió en cuatro partes, que se designarán por  $A_{20-20}$ ,  $A_{20-43}$ ,  $A_{43-20}$  y  $A_{43-43}$ . Después de permanecer 2 días en la cámara húmeda (20°C y 90 % de H.R.), las cuatro partes se sometieron a un curado previo bajo agua durante los días que se especifican en el cuadro VIII del apartado 3.2.5.4. Este curado previo se hizo a 20°C para las pastas  $A_{20-20}$  y  $A_{20-43}$  y a 43°C para las  $A_{43-20}$  y  $A_{43-43}$ . Después de este curado previo, las cuatro pastas, molidas groseramente, se sometieron a la acción del CO<sub>2</sub> húmedo y el CO<sub>2</sub> seco, consecutivamente y en este orden, a la temperatura de 20°C para las pastas  $A_{20-20}$  y  $A_{43-20}$  y a la de 43°C para las pastas  $A_{20-43}$  y  $A_{43-43}$ .

Las presiones parciales de vapor de agua y de CO<sub>2</sub> para la atmósfera de CO<sub>2</sub> húmedo utilizada se indican en el apartado 1 del 3.2.5.2. En ese mismo apartado se describe la forma de realizar el tratamiento con CO<sub>2</sub>, seco, subsiguiente al tratamiento con CO<sub>2</sub> húmedo. En el cuadro VIII del apartado 3.2.5.4. puede verse la duración del tratamiento con CO<sub>2</sub> húmedo y con CO<sub>2</sub> seco.

#### *2.1.2. Análisis por D.R.X. Técnica operatoria*

A las edades y en las condiciones indicadas en el apartado 2.1.1., se obtuvieron muestras que fueron registradas por A.T., E.I. y D.R.X. En lo que sigue se indican los datos conseguidos por esta última técnica.

Se vio la evolución de los siguientes compuestos: aluminato cálcico (CA), ferrito aluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ), hidróxido de aluminio ( $AH_3$ ) en sus variedades: gibbsita y boehmita, aluminato monocálcico decahidrato ( $CAH_{10}$ ), aluminato tricálcico hexahidrato ( $C_3AH_6$ ), aluminato dicálcico octahidrato ( $C_2AH_8$ ), carbonato cálcico (cC) en sus variedades: calcita, vaterita y aragonito, monocarboaluminato tetracálcico dodecahidrato ( $cC_4AH_{12}$ ) y tricarboaluminato hexacálcico con treinta y dos moléculas de agua ( $c_3C_6AH_{32}$ ).

Los picos utilizados para la identificación y medida de los compuestos citados así como los resultados obtenidos se dan, junto con el tratamiento sufrido por la muestra, en el cuadro I.

CUADRO I

Componentes	2θ	CEMENTO ALUMINOSO PURO HIDRATADO												(80 % CEMENTO ALUMINOSO + 20 % CO <sub>3</sub> Ca) HIDRATADO												Cemento aluminoso puro. Hidratado en autoclave (presión vapor saturado a 216°C) 3 h									
		Curado previo a 20°C						Curado previo a 43°C						Curado previo a 20°C						Curado previo a 43°C						Carbonatación a 20°C			Carbonatación a 43°C						
		Carbonatación a 20°C A <sub>20-20</sub>			Carbonatación a 43°C A <sub>20-43</sub>			Carbonatación a 20°C A <sub>43-20</sub>			Carbonatación a 43°C A <sub>43-43</sub>			Carbonatación a 20°C B <sub>20-20</sub>			Carbonatación a 43°C B <sub>20-43</sub>			Carbonatación a 20°C B <sub>43-20</sub>			Carbonatación a 43°C B <sub>43-43</sub>			Carbonatación a 20°C C <sub>A-20</sub>			Carbonatación a 43°C C <sub>A-43</sub>						
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	2'	3	4	2'	3	4	1	2	2'	3	4	2'	3	4	1	2	3	1	2	3
CA	30,00	100	90	90	85	50	49	45	38	27	26	16	28	100	47	18	20	20	18	21		45	20	9	6	6	9	9		25	20	17	25	20	
C <sub>2</sub> AF	42,00	42	25	25	26	23	22	37	26	26	20	16	45	42	20	9	14	11	9	12		37	18	12	11	9	12	12		20	10	9	20	12	
AH <sub>3</sub> Gibbsita	18,27	23	15	15	21	31	40	77	56	54	80	70	120	23	8	6	19	21	6	21		77	47	40	41	41	40	41		0	0	0	0	3	
A/O-OH Boehmita	14,48																													68	42	34	68	38	
CAH <sub>10</sub>	6,17	25	26	20	26	20	0	0	0	0	0	0	0	25	60	37	20	6	37	0		0	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	28,38	16	10	16	8	4	5	87	65	78	85	33	30	16	0	0	0	0	0	0		87	42	43	25	20	43	9		100	25	37	100	15	
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	8-8,4	14	14	14	15	15	20	8	18	15	8	10	10	14	8	5	5	5	5	5		3	6	4	4	4	4	4		0	0	0	0	0	
Calcita	29,4-23,02	6	9	9	7	8	18	4	4	6	0	10	6	6	56	37	27	27	37	27		4	49	29	29	28	29	29		0	3	3	0	23	
Vaterita	24,80		20	6		20	32		20	0		21	21		0	0	15	15	0	21		0	0	0	25	20	0	20		0	0	0	0	0	
Aragonito	26,22		20	1		32	78		20	0		93	100		0	0	14	14		40		0	0	0	25	23	0	60		0	30	23	0	60	
cC <sub>3</sub> AH <sub>12</sub>	11,64	113	9	18	20	8	6	23	8	26	24	3	6	13	50	65	11	11	34	0		23	90	110	0	0	100	5		0	0	0	0	0	
Días de tratamiento		15	13	17	50	45	40	14	14	17	51	47	41	15	17	140	60	40	140	60		14	17	140	60	40	140	60		1+3h	30	50	1+3h	30	
Días totales																																			

En lo posible se utilizaron picos no interferidos de dichos compuestos de la adecuada intensidad para ser detectables y que entrasen en el ámbito de los difractogramas que se realizaron.

Las condiciones de registro fueron siempre las mismas: desmultiplicación 1, constante de tiempo 16; velocidad de registro 1/2 mín; ánodo de cobre a 42 y 20 mA; contador proporcional a 1.640 V; discriminación: amplitud 26 V, canal 12 V y atenuación 4; se utilizó un filtro de níquel y ranuras de difracción y divergencia de 1°-0,2-1° y el portamuestras empleado fue rotatorio.

Las intensidades de los picos, medidas de una forma relativa, no dan el porcentaje de los componentes, sino una indicación semicuantitativa que suministra una información sobre el aumento o la disminución que sufren los componentes estudiados.

Los resultados obtenidos por D.R.X. vienen expresados en el cuadro I.

### 2.1.3. Resultados

#### 2.1.3.1. Componentes hidratados desarrollados en el curado previo del cemento aluminoso bajo agua a 20°C

En la columna 1 del grupo encabezado por  $A_{20-20}$  del cuadro I figuran las intensidades relativas D.R.X. de los distintos componentes hidratados desarrollados a los 15 días de amasado el cemento. En la columna 1 del grupo  $A_{20-43}$  se indican los correspondientes a los 50 días: en la figura 1 se muestra gráficamente la evolución, bajo agua a 20°C a través del tiempo, de los distintos componentes hidratados.

De la observación de la figura 1 se deduce que el aluminato monocálcico anhidro (CA) experimentó una hidratación del 10, 23 y 32 % a los 15, 50 y 75 días, respectivamente.

Como productos de hidratación se formaron principalmente  $CAH_{10}$  junto con pequeñas cantidades de  $C_3AH_6$ ;  $C_2AH_8$  y monocarboaluminato  $C_4AH_{12}$ . La presencia de éste último y el de la calcita observada se justifica por corresponder la muestra amasada a un cemento aluminoso largo tiempo almacenado (véase el apartado 3.2.5.1.).

#### 2.1.3.2. Comportamiento de los hidratos formados a 20°C frente al $CO_2$ húmedo a 20° y a 43°C

En las columnas 2 y 3 de los grupos encabezados por  $A_{20-20}$  y  $A_{20-43}$  del cuadro I pueden verse las intensidades relativas D.R.X. de los distintos componentes hidratados y carbonatados presentes en las muestras después de haber sido sometidas al tratamiento con  $CO_2$  húmedo descrito en 2.1.1. (columnas 2) y los encontrados después del subsiguiente tratamiento con  $CO_2$  seco (columnas 3).

En las figuras 2 y 3 se muestra gráficamente la evolución de los distintos componentes provocada por el tratamiento con el anhídrido carbónico a 20°C (figura 2) y a 43°C (figura 3).

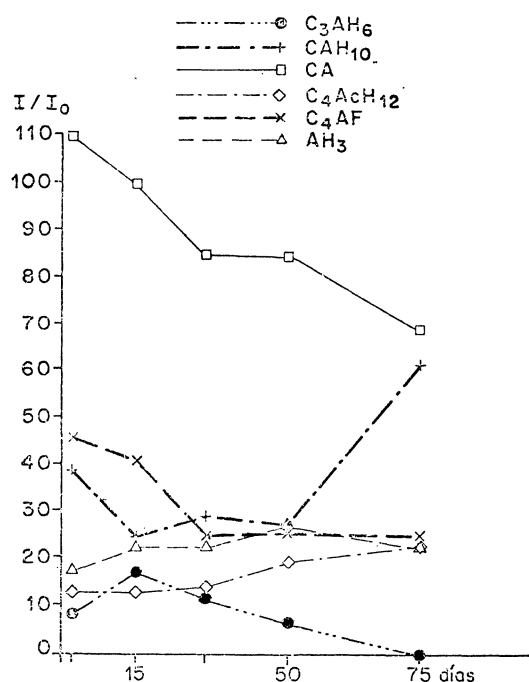


Fig. 1.—Hidratación del cemento aluminoso puro bajo agua a 20°C.

Los puntos de comportamiento peculiar que interesa destacar a efectos de este trabajo son los siguientes:

- a) La fase hexagonal  $CAH_{10}$  es poco afectada por el  $CO_2$  a  $20^\circ C$ . Esta fase experimenta una disminución en el tratamiento con  $CO_2$  a  $43^\circ C$ . La disminución es pequeña en el tratamiento con  $CO_2$  húmedo (las intensidades relativas de D.R.X. pasan de 26 a 20), mientras que al tratar con  $CO_2$  seco aparentemente se destruye totalmente el  $CAH_{10}$  (las intensidades relativas pasan de 20 a 0). Paralelamente a la disminución del  $CAH_{10}$ , al pasar del  $CO_2$  húmedo al  $CO_2$  seco se observa un aumento en la cantidad de  $C_2AH_8$ .

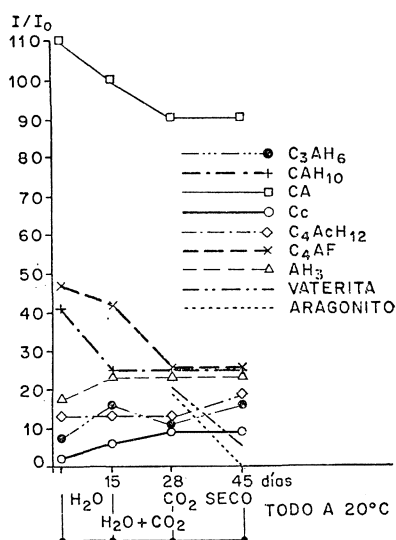


Fig. 2.—Cemento aluminoso puro. Hidratación previa a  $20^\circ C$  y carbonatación a  $20^\circ C$  ( $A_{20-20}$ ).

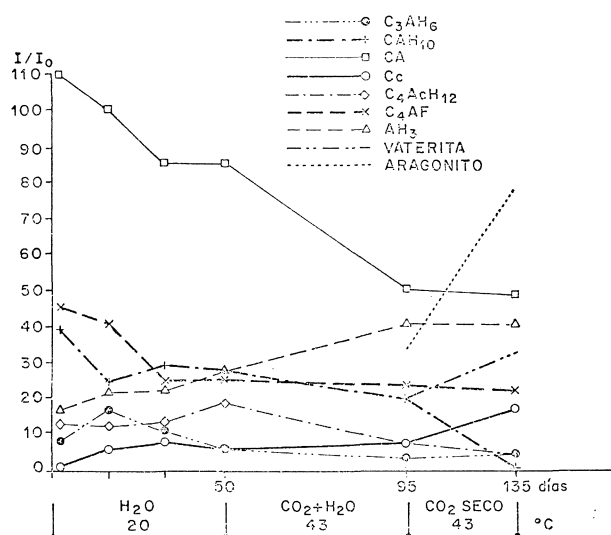


Fig. 3.—Cemento aluminoso puro. Hidratación previa a  $20^\circ C$  y carbonatación a  $43^\circ C$  ( $A_{20-43}$ ).

Las observaciones anteriores son confirmadas en el estudio por A.T., apartado 3 del 3.2.5.4. y por espectrometría infrarroja, apartado 4.3.2.1. En los mencionados apartados se desarrolla la interpretación de los hechos experimentales. Aquí, únicamente se mencionará que la destrucción del  $CAH_{10}$ , real o aparente, a efectos de su detección por D.R.X., puede implicar solamente una desecación parcial del mismo, pasando el  $CAH_{10}$  a  $CAH_7$ , a  $CAH_{3,5}$  y/o a  $CAH_{2,5}$ . De estos hidratos sólo los dos primeros tienen el mismo espectro de D.R.X. La disminución del agua de los hidratos pudo ocurrir durante el vacío previo a que se sometió las muestras para su secado antes del tratamiento con  $CO_2$  seco, según se describe en el apartado 1 del 3.2.5.2.

- b) En el tratamiento con  $CO_2$  a  $20^\circ C$  el contenido de fase cúbica,  $C_3AH_6$ , y de monocarboaluminato,  $cC_4AH_{12}$ , disminuyen ligeramente al tratar con  $CO_2$  húmedo, para aumentar nuevamente al tratar con  $CO_2$  seco. Paralela e inversamente el contenido de vaterita y de aragonito, surgidos en cantidad notable al tratar con  $CO_2$  húmedo, vuelve a disminuir hasta casi desaparecer al tratar con  $CO_2$  seco. En este caso, tanto la fase cúbica como el monocarboaluminato y los carbonatos cálcicos, muestran un cierto grado de reversibilidad en su evolución por el tratamiento con  $CO_2$ .
- c) En el tratamiento con  $CO_2$  a  $43^\circ C$  la reversibilidad, antes apuntada, no se aprecia al pasar del tratamiento con  $CO_2$  húmedo al correspondiente con  $CO_2$  seco. Tanto la destrucción de la fase cúbica y la del carboaluminato como la formación de vaterita, calcita y aragonito, progresan en el mismo sentido. El comportamiento anterior se confirma e interpreta en los apartados correspondientes de análisis térmico y espectrometría infrarroja.

### 2.1.3.3. Componentes hidratados desarrollados en el curado previo del cemento aluminoso bajo agua a 43°C

En la columna 1 del grupo encabezado por  $A_{43-20}$  del cuadro I figuran las intensidades relativas D.R.X. de los distintos componentes hidratados desarrollados a los 14 días de amasado el cemento. En la columna 1 del grupo  $A_{43-43}$  se dan los correspondientes a los 51 días. En la figura 4 se muestra gráficamente la evolución, bajo agua a 43°C, a 14 y 51 días de los distintos componentes hidratados.

Se observa un aumento en la velocidad de hidratación del CA causado por la subida de temperatura; así, a los 14 y 51 días el aluminato monocálcico experimentó una hidratación del 59 y 76 %, respectivamente, en vez del 10 y 23 % correspondiente a 20°C.

Como era de esperar la gibbsita,  $AH_3$ , y el aluminato cálcico hidratado cúbico,  $C_3AH_6$ , se producen en mucha mayor cantidad que a 20°C. Destaca la mejor cristalización de la gibbsita, observable por la agudeza y nitidez de sus picos.

El  $CAH_{10}$ , por el contrario, no se observa en este caso por D.R.X.

La formación de monocarboaluminato es netamente acelerada por el aumento de temperatura.

### 2.1.3.4. Comportamiento de los hidratos formados a 43°C frente al $CO_2$ húmedo a 20° y a 43°C

En las columnas 2 y 3 de los grupos encabezados por  $A_{43-20}$  y  $A_{43-43}$  del cuadro I figuran las intensidades relativas D.R.X. de los distintos componentes hidratados y carbonatados presentes en las muestras después de haber sido sometidas al tratamiento con  $CO_2$  húmedo descrito en 2.1.1. (columnas 2), y los encontrados después del subsiguiente tratamiento con  $CO_2$  seco (columnas 3).

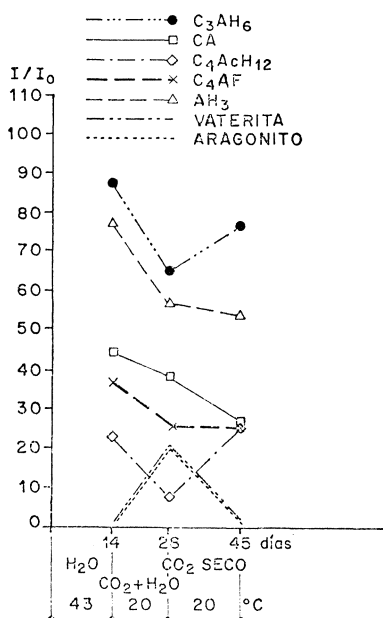


Fig. 4.—Cemento aluminoso puro. Hidratación previa a 43°C y carbonatación a 20°C ( $A_{43-20}$ ).

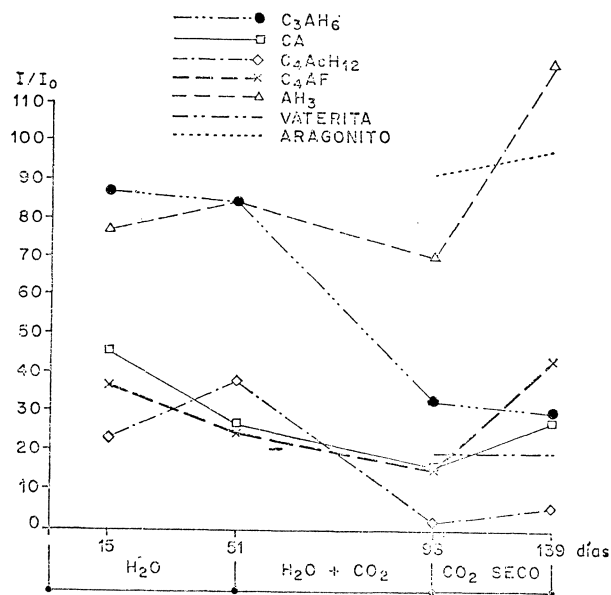


Fig. 5.—Cemento aluminoso puro. Hidratación previa a 43°C y carbonatación a 43°C ( $A_{43-43}$ ).

En las figuras 4 y 5 se muestra gráficamente la evolución de los distintos componentes provocada por el tratamiento con el anhídrido carbónico a 20°C (figura 4) y a 43°C (figura 5).

En forma análoga a como se describió en el apartado 2.1.3.2. para el caso de los hidratos formados a 20°C, los puntos de comportamiento peculiar que interesa destacar son los siguientes:

- a) En el tratamiento con CO<sub>2</sub> a 20°C el contenido de fase cúbica (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>) y de monocarboaluminato (cC<sub>4</sub>AH<sub>12</sub>) disminuyen en forma sustancial al tratar con CO<sub>2</sub> húmedo y aumentan de nuevo, de manera acusada, al tratar con CO<sub>2</sub> seco. Paralela e inversamente, el contenido de vaterita y de aragonito, que aparecieron en cantidad notable al tratar con CO<sub>2</sub> húmedo, vuelven a disminuir hasta dejar de ser apreciables por D.R.X., al tratar con CO<sub>2</sub> seco. En este caso, más significativamente que cuando el curado inicial fue a 20°C, la fase cúbica, el monocarboaluminato y los carbonatos cálcicos muestran una acusada reversibilidad en su evolución por el tratamiento con CO<sub>2</sub>.

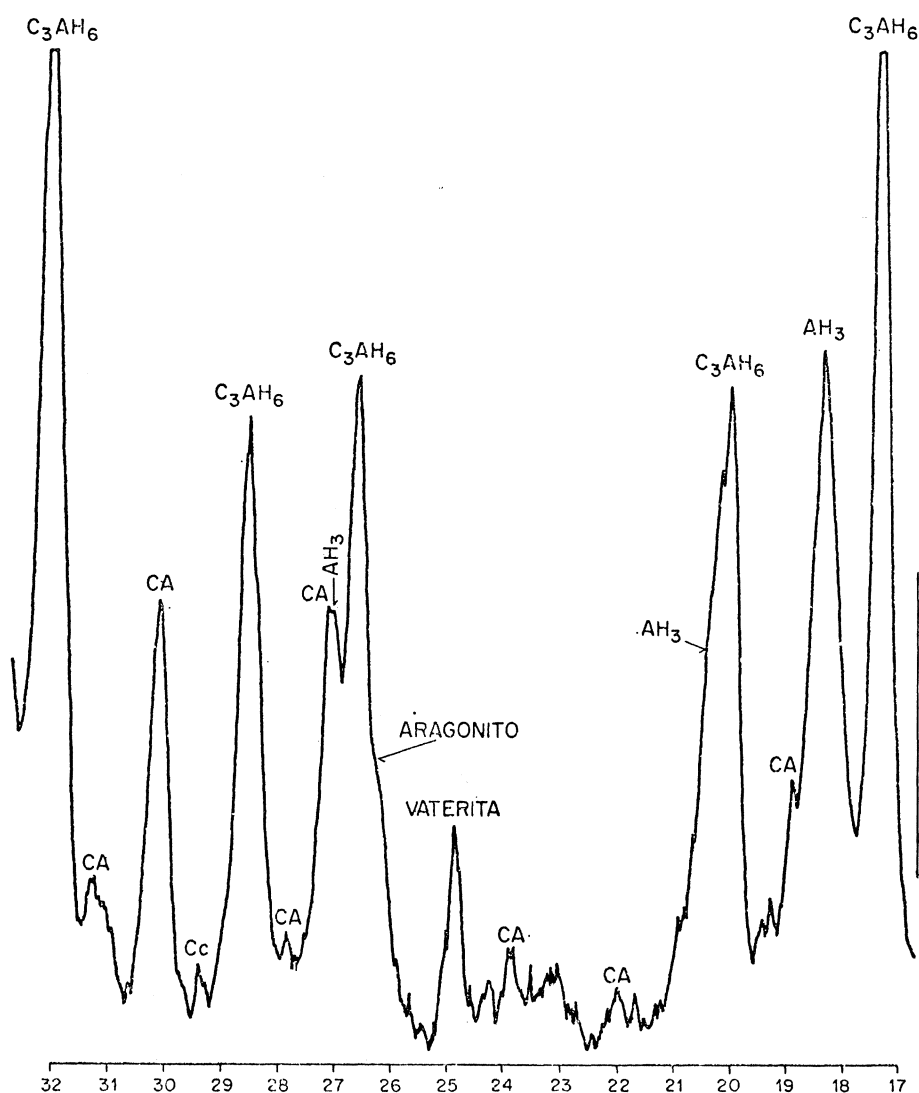


Fig. 6

Es de destacar que el pico del aragonito no está claro ni definido en el difractograma correspondiente a la carbonatación a 20°C en ambiente húmedo (figura 6), y parece manifestarse su presencia por el engrosamiento de la base del pico del C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, a  $2\theta = 26,22^\circ$ , ángulo que corresponde al aragonito.

- b) El tratamiento con  $\text{CO}_2$  húmedo a  $43^\circ\text{C}$  y el posterior tratamiento, previo secado mediante vacío, con  $\text{CO}_2$  seco a  $43^\circ\text{C}$ , la reversibilidad en la formación —desaparición— aparición de la fase cúbica ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ), no se observa por D.R.X. Tampoco se observa reversibilidad en la proporción de aragonito y de vaterita. La cantidad de  $\text{C}_3\text{AH}_6$  disminuyó fuertemente al tratar con  $\text{CO}_2$  húmedo. El vacío y subsiguiente tratamiento con  $\text{CO}_2$  seco apenas cambió la proporción de este componente, que se mantuvo en el nivel alcanzado por el tratamiento con  $\text{CO}_2$  húmedo. Paralela e inversamente, la proporción de aragonito y de vaterita alcanzó un alto nivel durante el tratamiento con  $\text{CO}_2$  húmedo, quedando prácticamente estabilizado en ese nivel frente al vacío y subsiguiente tratamiento con el  $\text{CO}_2$  seco a  $43^\circ\text{C}$ .

Por el contrario, el monocarboaluminato y la calcita muestran alguna reversibilidad en el tratamiento  $\text{CO}_2$  húmedo-vacío- $\text{CO}_2$  seco, lo que parece sugerir que la destrucción del carboaluminato conduce a la formación de calcita, mientras que la de la vaterita y especialmente el aragonito proceden de la destrucción de la fase cúbica. Análogas observaciones se efectuaron por E.I.

## 2.2. Hidratación del cemento aluminoso puro en autoclave. Comportamiento de los hidratos formados frente al $\text{CO}_2$ húmedo

### 2.2.1. Preparación de las muestras. Tratamiento con $\text{CO}_2$ y análisis efectuados

Se amasó con agua una pasta pura de cemento aluminoso, en la relación agua/cemento = 0,26, y se mantuvo durante 24 horas en la cámara húmeda ( $21^\circ\text{C}$  y 90 % H.R.). A las 24 horas se sometió durante 3 horas a un curado bajo presión de vapor saturado a  $216^\circ\text{C}$ . El régimen de elevación de temperatura y enfriamiento del autoclave fue el correspondiente al ensayo de estabilidad de volumen prescrito por el Pliego de Condiciones español para la Recepción de Conglomerantes Hidráulicos (PCCH-64). Después de este curado previo en autoclave, la pasta hidratada, groseramente molida, se dividió en 2 partes,  $\text{C}_{\text{A-20}}$  y  $\text{C}_{\text{A-43}}$ , que se sometieron a la acción del  $\text{CO}_2$  húmedo y del  $\text{CO}_2$  seco, consecutivamente y en este orden. La temperatura de tratamiento fue de  $20^\circ\text{C}$  para la pasta  $\text{C}_{\text{A-20}}$  y de  $43^\circ\text{C}$  para la pasta  $\text{C}_{\text{A-43}}$ . Las presiones parciales de vapor de agua y de  $\text{CO}_2$  para la atmósfera de  $\text{CO}_2$  húmeda utilizada, así como la forma de efectuar el tratamiento con  $\text{CO}_2$  seco, se describen en el apartado 1 del 3.2.5.2.

En el cuadro I, columnas 1, 2 y 3 de los grupos  $\text{C}_{\text{A-20}}$  y  $\text{C}_{\text{A-43}}$ , se dan las intensidades relativas D.R.X. de los distintos componentes hidratados desarrollados en autoclave (columna 1), y la de los componentes hidratados y carbonatados presentes en las pastas, inicialmente curadas en autoclave, después del tratamiento con  $\text{CO}_2$  húmedo (columnas 2) y del tratamiento subsiguiente con “vacío- $\text{CO}_2$  seco” (columnas 3). En la figura 7 se representan gráficamente los valores correspondientes al tratamiento a  $20^\circ\text{C}$  (grupo  $\text{C}_{\text{A-20}}$ ).

### 2.2.2. Comportamiento de los hidratos formados en autoclave frente al $\text{CO}_2$ húmedo a $20^\circ$ y a $43^\circ\text{C}$

Por efecto del tratamiento en autoclave el CA se hidrató un 80 %, por la acción del  $\text{CO}_2$  durante un mes la hidratación progresó hasta el 87 %; sin embargo, este progreso se debe más a la duración del tratamiento que al efecto del carbónico.

El  $\text{C}_4\text{AF}$  en autoclave se hidrató un 20 % más que en el agua a  $20^\circ\text{C}$  durante el mismo tiempo. Al carbonatarse la intensidad de su pico disminuyó a la mitad. Al tratar la muestra en autoclave no se forman: el  $\text{CAH}_{10}$ , la gibbsita y el monocarboaluminato.

La calcita apenas es detectable en la carbonatación a  $20^\circ\text{C}$  y aparece cuando se realiza en húmedo a  $43^\circ\text{C}$ .

El tratamiento con  $\text{CO}_2$  húmedo hace disminuir la proporción de  $\text{C}_3\text{AH}_6$  en mayor medida a  $43^\circ$  que a  $20^\circ\text{C}$ . En la secuencia de tratamientos a  $20^\circ\text{C}$ ,

$\text{CO}_2$  húmedo-vacío- $\text{CO}_2$  seco,

se observa cierto grado de reversibilidad en la proporción de  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .

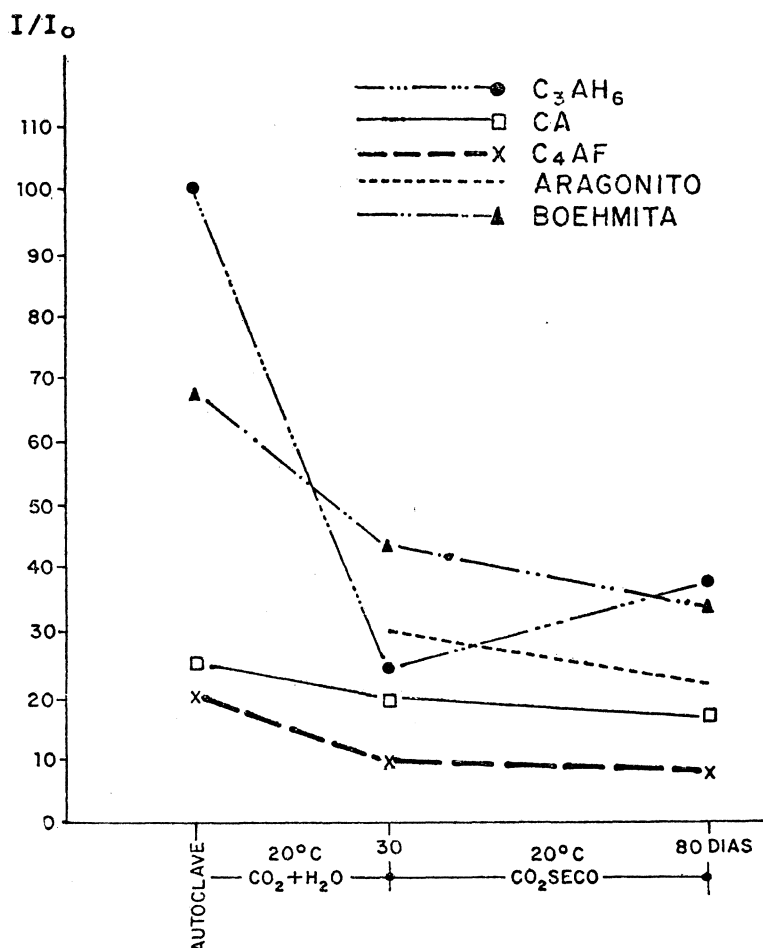


Fig. 7.—Cemento aluminoso puro hidratado en autoclave. Carbonatación a  $20^\circ\text{C}$ .

La evolución del aragonito transcurre en forma paralela, pero en sentido inverso, a la del  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Así, el tratamiento con  $\text{CO}_2$  húmedo hace aparecer el aragonito, en mayor proporción a  $43^\circ$  que a  $20^\circ\text{C}$ . Análogamente, en la secuencia de tratamientos a  $20^\circ\text{C}$ ,

$\text{CO}_2$  húmedo-vacío- $\text{CO}_2$  seco,

se observa reversibilidad en la proporción de aragonito.

Otras peculiaridades de este caso son la ausencia de vaterita, al menos apreciable por D.R.X. y el que el hidróxido de aluminio aparece en forma de boehmita. Esta parece afectarse por la carbonatación, ya que la intensidad de sus picos disminuye en el tratamiento con  $\text{CO}_2$  húmedo y con  $\text{CO}_2$  seco.



## 2.3. Hidratación del cemento aluminoso en presencia de $\text{CO}_3\text{Ca}$ finamente dividido. Comportamiento de los hidratos formados frente al $\text{CO}_2$ húmedo

### 2.3.1. Preparación de las muestras

Se amasó con agua (agua/sólidos = 0,5) una mezcla íntima de 80 % de cemento aluminoso y 20 % de  $\text{CO}_3\text{Ca}$  molido a la misma finura que el cemento. La pasta amasada se dividió en cuatro partes, que se designarán por:  $B_{20-20}$ ,  $B_{20-43}$ ,  $B_{43-20}$  y  $B_{43-43}$ . Después de permanecer 2 días en la cámara húmeda (20°C y 90 % de H.R.), las cuatro partes se sometieron a un curado durante 140 días bajo agua, las pastas  $B_{20-20}$  y  $B_{20-43}$  se curaron a 20°C y las  $B_{43-20}$  y  $B_{43-43}$  a 43°C. Después de este curado previo, las cuatro pastas se sometieron a la acción del  $\text{CO}_2$  húmedo, y del  $\text{CO}_2$  seco, consecutivamente y en este orden, a la temperatura de 20°C para las pastas  $B_{20-20}$  y  $B_{43-20}$  y a la de 43°C para las pastas  $B_{20-43}$  y  $B_{43-43}$ .

Las presiones parciales de vapor de agua y de  $\text{CO}_2$  para la atmósfera de  $\text{CO}_2$  húmedo utilizada, se indican en el apartado 1 del 3.2.5.2. En ese mismo apartado se describe la forma de efectuar el tratamiento con  $\text{CO}_2$  seco después del tratamiento con  $\text{CO}_2$  húmedo, así como el tiempo que duró cada tratamiento (cuadro V).

### 2.3.2. Análisis por D.R.X. Técnica operatoria

Para seguir el progreso de la hidratación en función del tiempo se realizaron, a los 17 días y a los 140 días de amasado, análisis de las pastas hidratadas de cemento aluminoso conteniendo 20 % de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ . En las columnas 2 y 2' de los grupos encabezados por  $B_{20-20}$  y  $B_{43-20}$  (cuadro I) figuran las intensidades relativas D.R.X. de los distintos componentes hidratados desarrollados a los 17 días y a los 140 días, respectivamente. Las del grupo  $B_{20-20}$  corresponden a las pastas hidratadas bajo agua a 20°C. Las del grupo  $B_{43-20}$  fueron hidratadas bajo agua a 43°C.

En las columnas 3 y 4 de los grupos  $B_{20-20}$ ,  $B_{20-43}$ ,  $B_{43-20}$  y  $B_{43-43}$  del cuadro I se muestran las intensidades relativas D.R.X. de los distintos componentes hidratados y carbonatados, presentes en las muestras, después de haber sido sometidas al tratamiento con  $\text{CO}_2$  húmedo descrito en 2.1.1. (columnas 3) y los encontrados después del subsiguiente tratamiento con  $\text{CO}_2$  seco, previo vacío (columnas 4). Los grupos  $B_{20-20}$  (curado previo a 20°C) y  $B_{43-20}$ , (curado previo a 43°C) experimentaron la carbonatación a 20°C, mientras que los grupos  $B_{20-43}$  (curado previo a 20°C) y  $B_{43-43}$  (curado previo a 43°C) se sometieron a la carbonatación a 43°C.

Las condiciones de registro para la D.R.X. se describieron en el apartado 2.1.2.

Para la medida de la intensidad del carbonato cálcico en su variedad de calcita se tomó el pico situado en  $2\theta = 23,03^\circ$  en vez del principal a  $29,4^\circ$  empleado anteriormente, que se saldría de las gráficas.

### 2.3.3. Comparación de la hidratación del cemento aluminoso en presencia de $\text{CO}_2\text{Ca}$ finamente dividido, respecto a la hidratación del cemento aluminoso puro (sin $\text{CO}_3\text{Ca}$ )

#### a) Hidratación a 20°C (Grupo $B_{20-20}$ )

Comparando los valores de la columna 1, intensidades relativas D.R.X. de los componentes hidratados a 15 días del cemento aluminoso puro, con los valores de las columnas 2 y 2', intensidades de los mismos componentes hidratados a 17 y 140 días, respectivamente, del producto de hidratación de la mezcla (80 % cemento aluminoso + 20 % de  $\text{CO}_3\text{Ca}$ ), se deduce:

A causa de la adición del carbonato cálcico la hidratación del CA se acelera notablemente, ya que la intensidad de su pico disminuye un 55 % en los primeros 17 días de hidratación; mientras que en la misma situación y tiempo, mas sin adición, solamente disminuía un 10 %.

El  $C_4AF$  se hidrata de una forma más continuada, y al cabo de los 140 días su pico llega a disminuir un 60 %.

Al ser más enérgica la hidratación del CA, es lógico que se produzca mayor cantidad de su correspondiente compuesto hidratado  $CAH_{10}$ , como así sucede en los primeros 17 días. Después, y hasta los 140 días de hidratación, la altura del pico estudiado para el  $CAH_{10}$  sufre una disminución del 20 % con respecto al contenido a los 17 días.

A los 17 días se forma el monocarboaluminato en una proporción cuatro veces mayor que cuando la muestra no contenía carbonato cálcico como material de adición; a los 140 días, la intensidad del pico del monocarboaluminato aumenta un 14 % con respecto a la correspondiente a los 17 días de hidratación. El carbonato cálcico añadido al cemento aluminoso se combina con este formando carboaluminato, y la intensidad del pico correspondiente al carbonato cálcico sufre un descenso del 20 % al pasar de 17 días de hidratación a 140 días. La gibbsita aparece en pequeña cantidad y se mantiene estable durante el tiempo de ensayo.

#### b) *Hidratación a 43°C (Grupo B<sub>43-20</sub>)*

Comparando los valores de la columna 1, intensidades relativas D.R.X. de los componentes hidratados a 15 días del cemento aluminoso puro, con los valores de las columnas 2 y 2', correspondientes a los mismos componentes hidratados a 17 y 140 días, respectivamente, presentes en la mezcla (80 % cemento aluminoso + 20 %  $CO_3Ca$ ) hidratada, se deduce:

La presencia de  $CO_3Ca$  activa la hidratación del cemento aluminoso. La activación a 43°C es inferior a la correspondiente a 20°C. La observación de las intensidades relativas al componente CA muestra que a los 15-17 días y a 43°C el cemento aluminoso puro se hidrata un 60 %, mientras que con la adición de  $CO_3Ca$  la hidratación es del 80 %, aproximadamente (valor corregido teniendo en cuenta la dilución del cemento por el  $CO_3Ca$ ).

La hidratación del  $C_4AF$  es similar a la ocurrida a 20°C e igualmente lenta.

El  $CAH_{10}$  no aparece en las muestras curadas a 43°C, ya que este componente tiende a formar a esa temperatura aluminatos cálcicos más ricos en cal (carboaluminatos y aluminatos cúbicos, en este uso).

El pico estudiado del monocarboaluminato tiene doble altura que el desarrollado a 20°C.

El pico de la gibbsita tiene una altura cinco o seis veces mayor que en la hidratación a 20°C, pero es menor, para edades comparables, que el del cemento aluminoso puro hidratado. Este hecho tiende a apoyar la observación realizada por análisis térmico y espectrometría infrarroja, de que la presencia de  $CO_2$  durante la formación de los hidratos dificulta la evolución del hidróxido de aluminio gel, inicialmente formado, hacia las formas más cristalinas bayerita y/o gibbsita. La presencia de  $CO_3Ca$  parece tener aquí una acción análoga, puesto que la existencia en estas muestras de cantidades de hidróxido de aluminio, iguales o superiores a las contenidas en el cemento aluminoso puro hidratado, parece probado por el mayor grado de hidratación alcanzado por las primeras. El  $CO_3Ca$  añadido se combina más rápidamente que a 20°C.

El  $C_3AH_6$  se produce en la mitad de la proporción que cuando al cemento aluminoso no se le añadió calcita.

El  $C_2AH_8$  también se formó en menor proporción que en el cemento aluminoso puro.

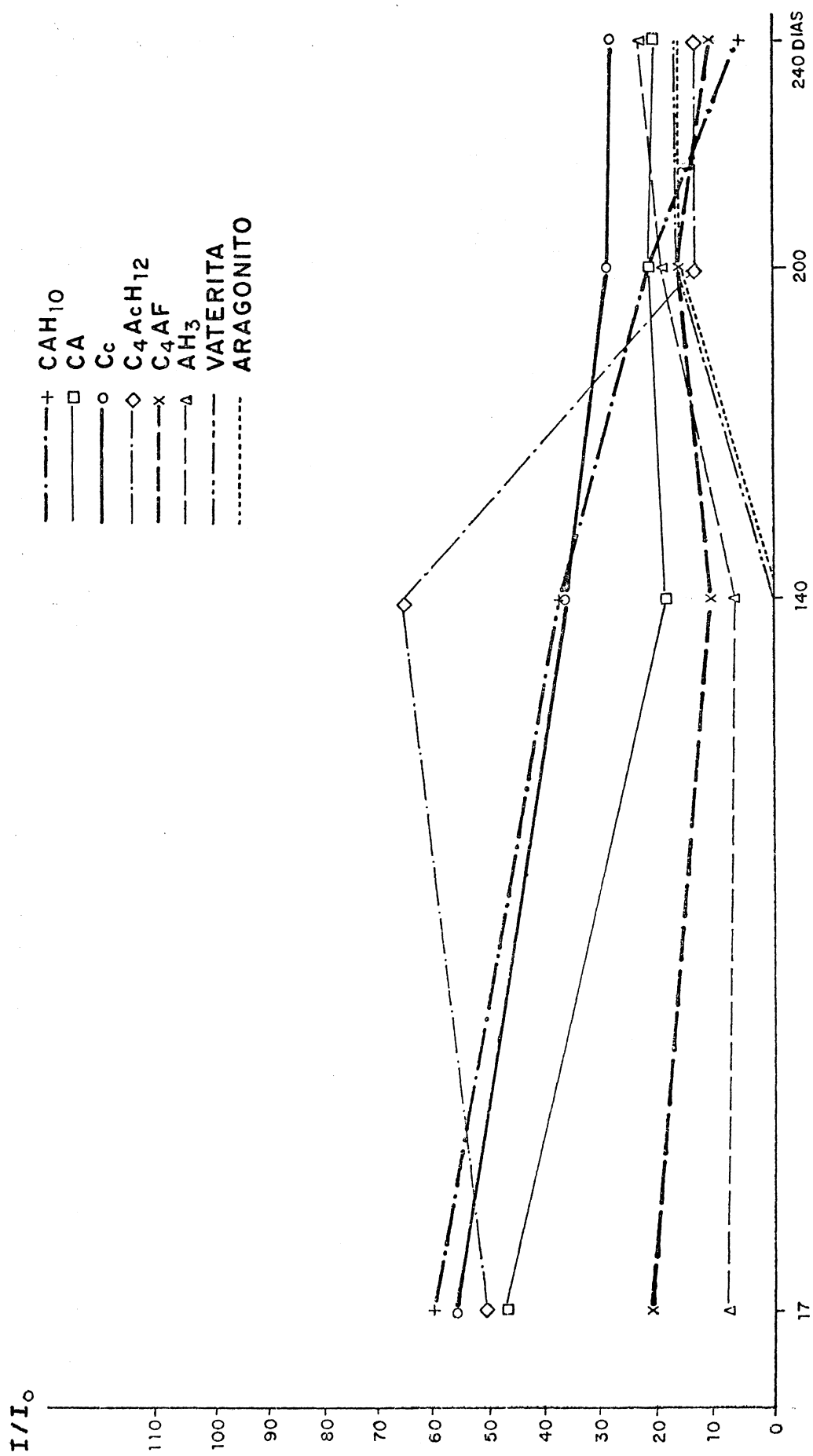


Fig. 8.—(80 % c. aluminoso + 20 % CO<sub>2</sub>Ca) hidratado. Curado previo a 20°C y carbonatación a 20°C (B<sub>20-20</sub>).

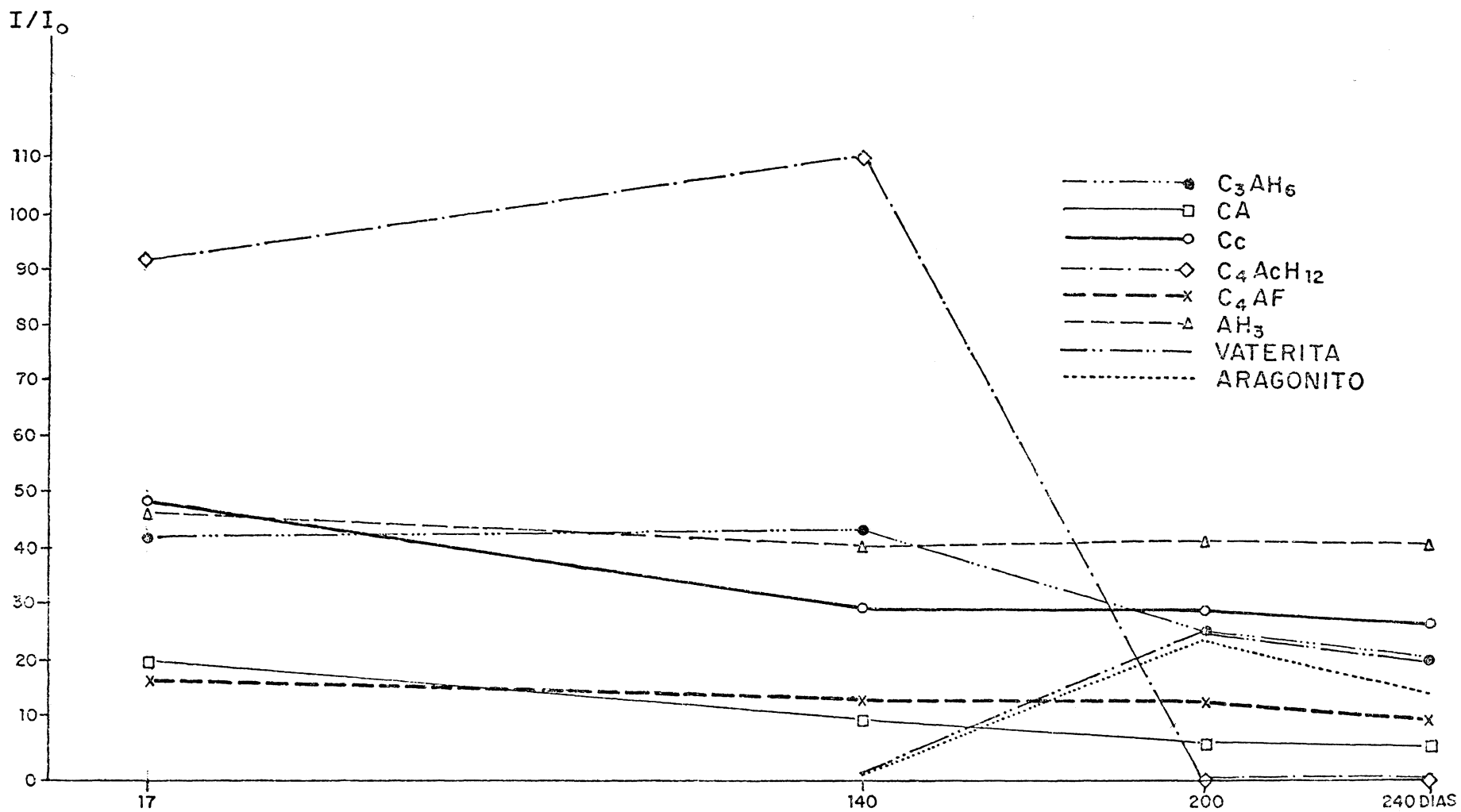


Fig. 9.—(80 % c. aluminoso + 20 % CO<sub>3</sub>Ca) hidratado. Curado previo a 43°C y carbonatación a 20°C (B<sub>43-20</sub>).

#### 2.3.4. Comportamiento de los hidratos formados a 20°C frente al CO<sub>2</sub> húmedo a 20° y a 43°C

De la observación de los valores dados en las columnas 3 y 4 de los grupos B<sub>20-20</sub> y B<sub>20-43</sub>, así como de la figura 8, representación gráfica de los valores del grupo B<sub>20-20</sub>, se deduce:

La fase hexagonal CAH<sub>10</sub> es solo ligeramente afectada por el CO<sub>2</sub> húmedo a 20°C. Esta fase experimenta una mayor alteración por el tratamiento con CO<sub>2</sub> húmedo a 43°C. Para valorar la acción del CO<sub>2</sub> seco sobre el CAH<sub>10</sub>, tras un secado previo de la muestra mediante vacío, es necesario tener en cuenta lo señalado en el apartado a) del 2.1.3.2., respecto a los compuestos CAH<sub>7</sub>, CAH<sub>5,5</sub> y CAH<sub>2,5</sub> o hidratos intermedios procedentes de la desecación parcial del CAH<sub>10</sub>.

La carbonatación no produce cambios en la velocidad de hidratación del CA y del C<sub>4</sub>AF, por lo que sus picos se mantienen con la misma altura durante el tratamiento con CO<sub>2</sub>.

El pico de la gibbsita aumenta al carbonatar la muestra y más si la temperatura asciende a 43°C. Esta observación y la señalada en el apartado b) del 2.3.3., en aparente contradicción, pueden conciliarse admitiendo que la cristalización independiente de la gibbsita es perturbada por la formación simultánea y en estrecha relación de hidróxido de aluminio gel y de aluminatos cálcicos carbonatados, tales como carboaluminatos y "CO<sub>2</sub> hidrogranates" (véase el apartado 3). La carbonatación a ultranza y destructiva de estos dos últimos compuestos para dar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CO<sub>3</sub>Ca, eliminaría la dificultad que impedía la perfecta cristalización del hidróxido de aluminio más o menos amorfo.

No se aprecia variación, durante el proceso de carbonatación, en el pico de la calcita; en cambio, durante ésta aparecen vaterita y aragonito. El pico del aragonito siempre es mayor que el de la vaterita, pero la relación de alturas es mucho más favorable para el aragonito, cuando la temperatura a la que se realiza la carbonatación es de 43°C.

El monocarboaluminato se descompone en un 78 % al tratar con CO<sub>2</sub> húmedo a 20°C; no experimentando variación en el tratamiento con CO<sub>2</sub> seco a 20°C.

En el tratamiento con CO<sub>2</sub> húmedo a 43°C desaparece totalmente el monocarboaluminato.

#### 2.3.5. Comportamiento de los hidratos formados a 43°C frente al CO<sub>2</sub> húmedo a 20° y a 43°C

Observando los valores dados en las columnas 3 y 4 de los grupos B<sub>43-20</sub> y B<sub>43-43</sub>, así como de la figura 9, representación gráfica de los valores del grupo B<sub>43-20</sub>, se deduce:

El tratamiento con CO<sub>2</sub> húmedo prácticamente no produce cambios en la cantidad de CA y C<sub>4</sub>AF presentes antes del tratamiento.

El pico de la gibbsita apenas muestra variación respecto al correspondiente antes del tratamiento con CO<sub>2</sub>. Esto indica que cristalizó bien durante el curado previo a 43°C y pone de manifiesto la influencia favorable de la elevación de temperatura en la cristalización.

El C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> desapareció, en parte, al tratar con CO<sub>2</sub> húmedo a 20°C, y casi totalmente, al tratar con CO<sub>2</sub> húmedo a 43°C. No se apreció reversibilidad al tratar con CO<sub>2</sub> seco a 20°C.

La formación de aragonito y de vaterita, en el tratamiento con CO<sub>2</sub> húmedo, fue mayor que cuando el curado previo se realizó a 20°C (apartado 2.2.4.). En el tratamiento con CO<sub>2</sub> húmedo a 43°C se formó mucha mayor proporción de aragonito que en el mismo tratamiento a 20°C. La cantidad de vaterita formada fue similar a ambas temperaturas. Al pasar del tratamiento con CO<sub>2</sub> húmedo al tratamiento con CO<sub>2</sub> seco, previo vacío, la cantidad de aragonito y de vaterita mostró una ligera reversibilidad a 20°C.

El monocarboaluminato desapareció prácticamente en su totalidad, al tratar con CO<sub>2</sub> húmedo.

(continuará)