

**ESTUDIO DE LA MORFOLOGIA DEL PRODUCTO DE LA EVAPORACION
DE LA FASE LIQUIDA DE UNA PASTA DE CEMENTO
PORTLAND COMERCIAL***

A. GOLDSCHMIDT**

P. KITTL***

Se estudió morfológicamente la fase sólida obtenida por evaporación de la fase líquida de una pasta de cemento portland, mediante microscopía óptica y electrónica de barrido; identificándose con microsonda las asociaciones Ca-Si-Al y los elementos aislados Ca, K y Na; no se encontró la asociación Ca-Si, lo que está de acuerdo con la teoría topoquímica de hidratación del cemento. Puede afirmarse que, básicamente, la fase líquida de una masa de cemento portland comercial es una solución concentrada de hidróxido de Na y K con un poco de hidróxido y sulfato de Ca disuelto, además se identificó la presencia de otras fases en forma de trazas.

* Trabajo presentado en el XXIII Congreso Brasileño de Cerámica, 25 a 30 de Marzo de 1979, Salvador de Bahía, Brasil; y ejecutado en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del IDIEM y en el de Microanálisis del Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

** Laboratorio de Microanálisis, Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

*** Departamento de Engenharia de Materiais, Universidad Federal de Sao Carlos, S.P., Brasil; actualmente nuevamente en IDIEM.

INTRODUCCION

Las condiciones existentes entre los trabajos de autores correspondientes a la escuela de Le Chatelier¹, como son Williamson² y Dron³, y la topoquímica sustentada principalmente por Kapranov⁴, Kittl y Castro⁵, llevó a los autores a efectuar un estudio sobre la composición de la fase líquida de una pasta de cemento portland comercial⁶. La teoría del mecanismo de hidratación via solución se caracteriza por la disolución de los minerales del clínker al contacto con el agua^{7,8}, con la formación en la superficie de iones hidratados⁹, su difusión dentro de la solución y la posterior precipitación. El mecanismo topoquímico sustenta que la hidratación se produce por penetración de moléculas de agua en el clínker a través de la parte ya hidratada, la disolución de las partes solubles como el C* en el C₃S y en el C₂S, formándose un esqueleto de S que reacciona con el CH produciendo tobermorita o CHS** . Este mecanismo fue discutido en detalle por Kittl¹⁰. El mecanismo topoquímico se caracteriza entonces porque no se disuelve la parte silicosa, que luego constituye el esqueleto muy poco soluble del cemento hidratado y por consiguiente, aquella parte de él donde descansa la mayor parte de su resistencia mecánica. El presente trabajo tiene por objeto estudiar morfológicamente las fases sólidas obtenidas por evaporación del agua de amasado extraídas por presión e identificar las asociaciones. La hipótesis básica es que en el producto de evaporación de la fase líquida deben encontrarse las mismas fases que se producirían por precipitación desde la fase líquida, en el proceso de hidratación en una pasta.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Se usó un cemento comercial de composición aproximada: 19.26^o/o S; 63.77 C; 5.55^o/o A; 2.88 F; 2.86^o/o \bar{S} ; 1.97^o/o M; 1.01^o/o K; 0.65^o/o T; 0.61^o/o N; 0.17^o/o M; 0.10^o/o P. Este cemento fue amasado durante 4 minutos con 50^o/o, en peso, de agua (a/c = 0.5). La fase líquida fue extraída al final de 10 minutos por medio de un prensaje de 1000 kgf/cm², en un molde de hierro, recogiénola con una pipeta de plástico y filtrándola para extraer las partículas insolubles y guardándolo finalmente en un frasco de plástico. Posteriormente fue secada lentamente, en un ambiente libre de polvo sobre un portamuestra del microscopio

* En la química del cemento la nomenclatura es: CaO = C, Al₂O₃ = A, Fe₂O₃ = F, SiO₂ = S, H₂O = H, SO₃ = S, K₂O = K, MgO = M, Na₂O = N, TiO₂ = T, P₂O₅ = P.

** Aunque las proposiciones de S, C y H son variables, adoptamos como nomenclatura la SCH.

electrónico de barrido, recubierto de platino (mediante una evaporación en alto vacío). La microscopía óptica fue realizada con la técnica de Kittl y Castro¹¹, metalizando con Au. La preparación se observó simultáneamente con microscopía óptica de reflexión (MOR), microsonda (EM, Electron Microprobe, CAMECA MS 46) y por microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscope SEM).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En lo que respecta a los resultados obtenidos con la microsonda, éstos concuerdan con los obtenidos anteriormente, o sea se identificaron las asociaciones Ca - S, Ca - Si - Al y Ca aislado; algunas de estas asociaciones tienen una superposición de K y Na. Todas las muestras estudiadas morfológicamente con MOR lo fueron también con EM y son SEM. No se muestran figuras con los resultados de EM por coincidir con las del trabajo anterior⁷.

En la Fig. 1 se puede observar una partícula de yeso ($\overline{S}CH_2$) cubierta con K y Na. La microscopía óptica se hizo con la técnica de metalización. Se pudo identificar también un precipitado con S y Ca, que debe corresponder a yeso, $\overline{S}CH_2$, Fig. 2 y que tiene en algunas partes una superposición de Al y Si, que deben corresponder a C_4ASH_{12} , $C_6AS_3H_{31}$ o al $C_4A\overline{S}H_{12}$ ⁶.

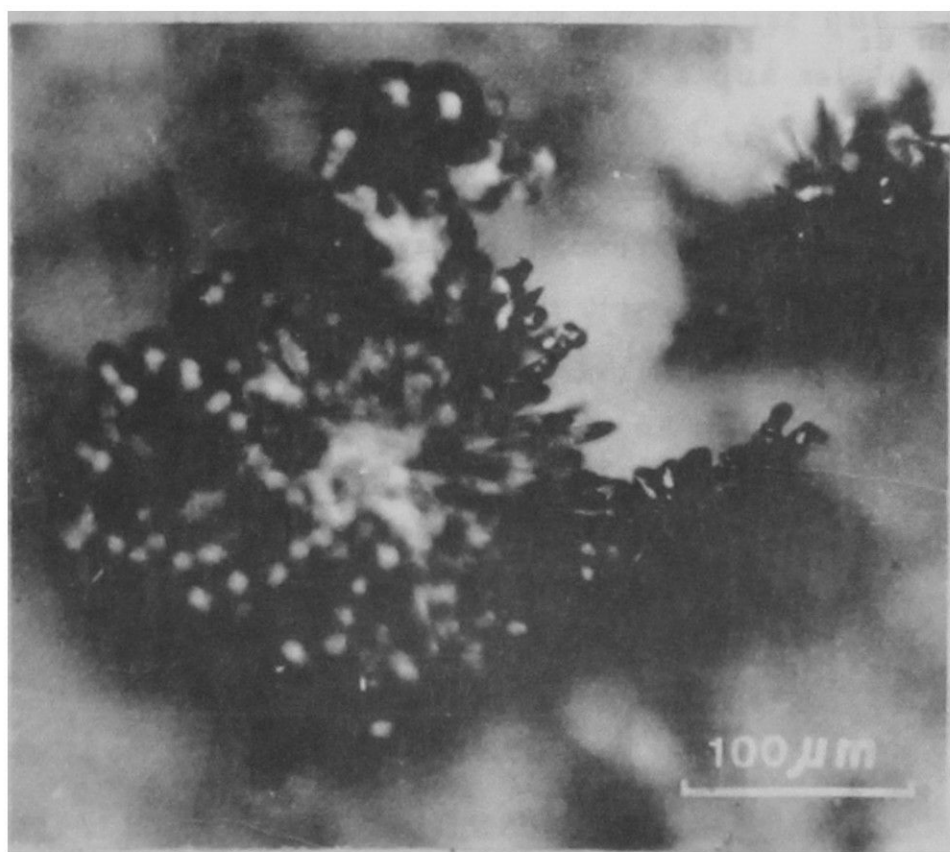


Fig. 1. Microscopía óptica de reflexión de una muestra metalizada de productos de evaporación de fase líquida de una pasta de cemento. Cristales de $\overline{S}CH_2$ con inclusión de KH y NH en sus extremos.

Se encontraron zonas solamente con Ca, Fig. 3, que debe corresponder a CH y pequeñas agujas con Ca-Si-Al que debe corresponder al $C_6AS_3H_{31}$ Fig. 4.

Con SEM se pudo distinguir CH más $\overline{S}CH_2$ estando el CH en forma globular y el $\overline{S}CH_2$ en forma de agujas, Fig. 5, y otras veces en forma de cristales, Fig. 6.

El compuesto que corresponde a la asociación CA-Al-Si aparece en forma de un aglomerado de agujas, Fig. 7. Algunas veces se pudo observar yeso ($\overline{S}CH_2$) puro, Fig. 8, y otras CH puro, Fig. 9, aunque rodeado con K y N.

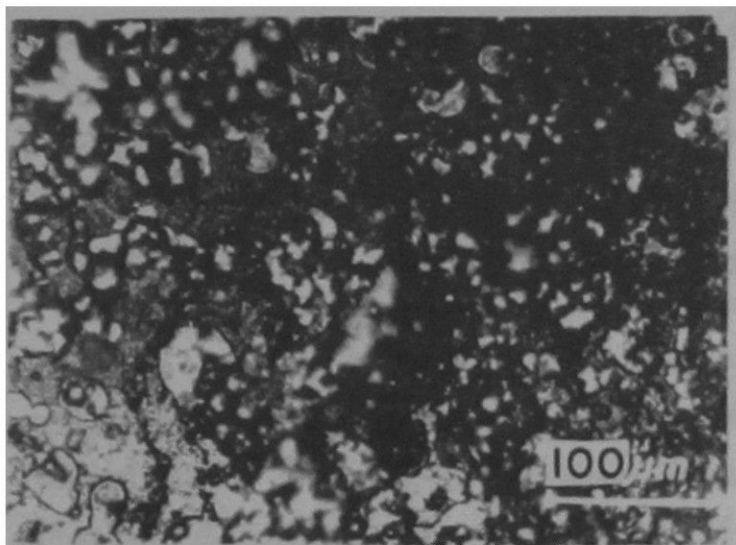


Fig. 2. Microscopía óptica de reflexión de una muestra metalizada. Productos de evaporación de fase líquida de una pasta de cemento. Cristales de SCH_2 y asociación Ca-Al-Si.

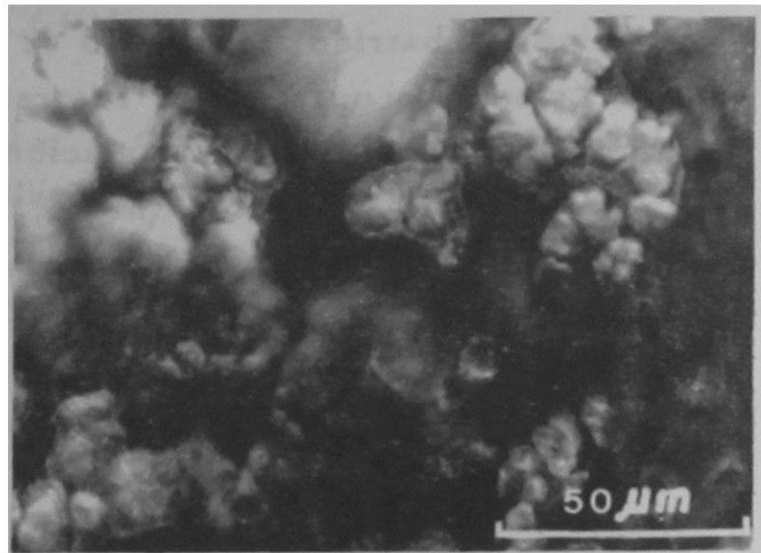


Fig. 3. Microscopía óptica de reflexión de una muestra metalizada de productos de evaporación de fase líquida de una pasta de cemento. Cristales de CH.

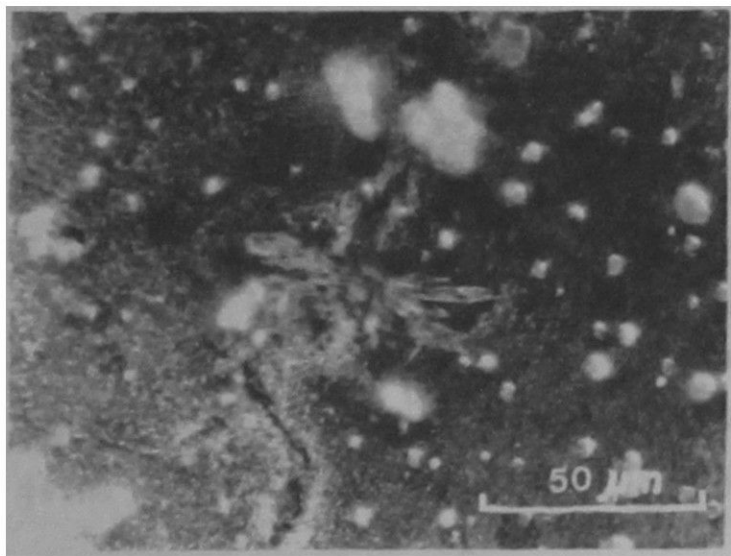


Fig. 4. Microscopía óptica de reflexión de una muestra metalizada de productos de evaporación de fase líquida de una pasta de cemento. Cristales de $C_6AS_3H_{31}$ y C_4ASH_{12} .

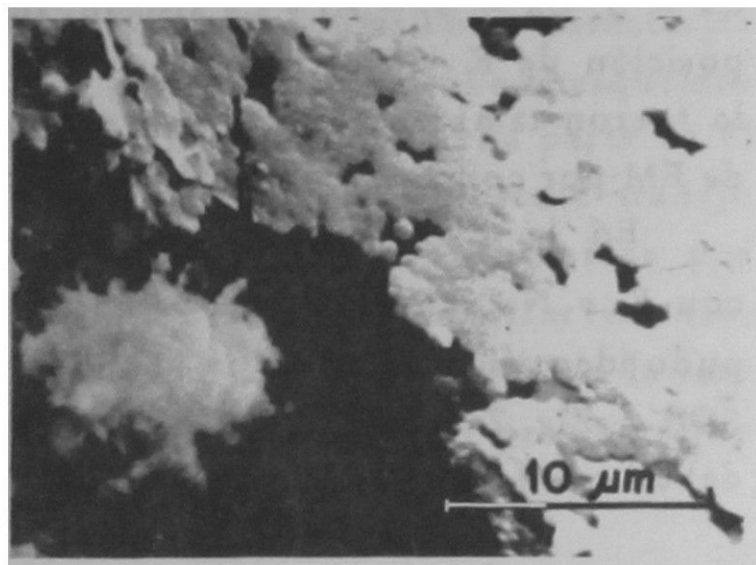


Fig. 5. Microscopía electrónica de barrido de productos de evaporación de fase líquida de una pasta de cemento. Cristales globulares de CH, en el extremo inferior izquierdo un conglomerado de agujas de yeso.

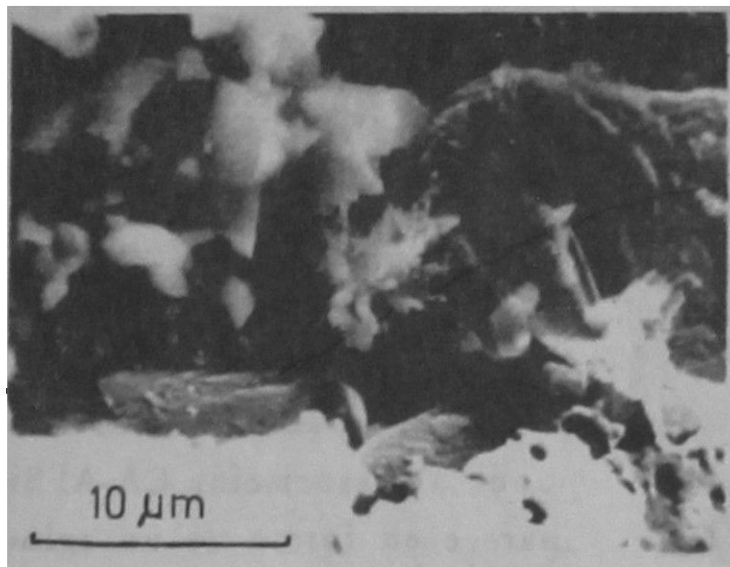


Fig. 6. Microscopía electrónica de barrido de productos de evaporación de fase líquida de una pasta de cemento. Cristales de CH y SCH_2 .

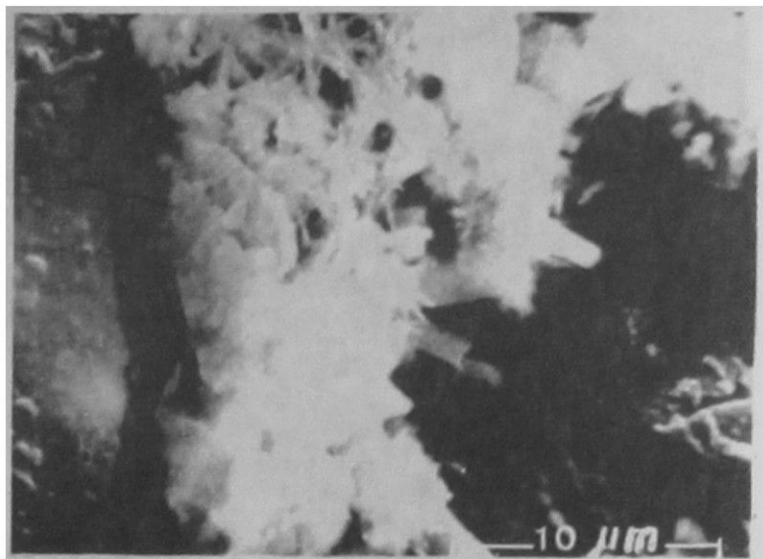


Fig. 7. Microscopía electrónica de barrido de productos de evaporación de fase líquida de una pasta de cemento. Conglomerados de agujas de C_4ASH_{12} C_6ASH_{31} , que corresponden a asociaciones de Al-Ca-Si.

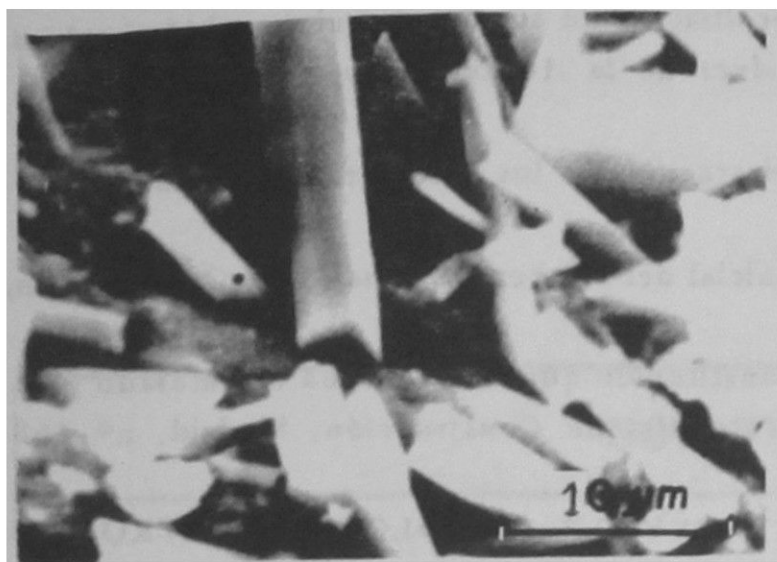


Fig. 8. Microscopía electrónica de barrido de productos de evaporación de fase líquida de una pasta de cemento. Conglomerados de agujas de \overline{SCH}_2 .

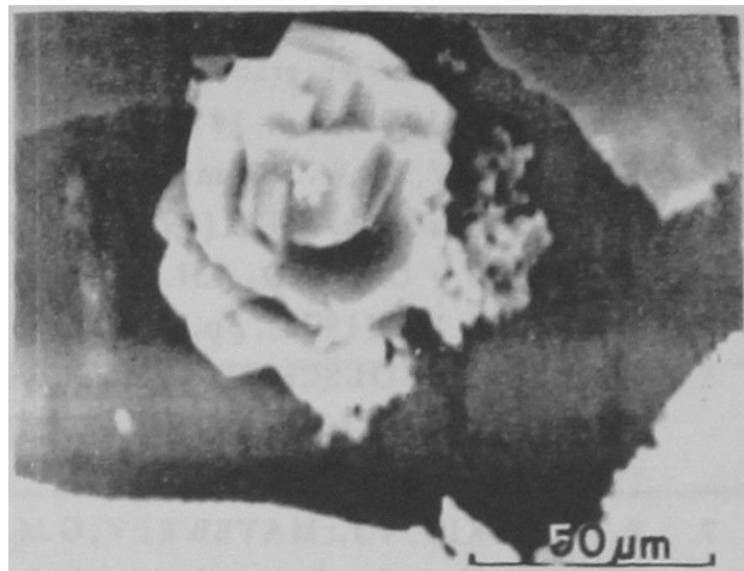


Fig. 9. Microscopía electrónica de barrido de productos de evaporación de fase líquida de una pasta de cemento. Cristales de CH rodeados por una camada de KH y NH.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los del actual trabajo concuerdan con anteriores^{8,9} en que hay un fondo común de K, Na, y S, que corresponden a las sales solubles KH, NH, CH y \overline{SCH}_2 . El método expuesto sirve para analizar con precisión los productos que se encuentran en solución en la fase líquida de una pasta de cemento portland. Con el método de absorción sólo se puede determinar que hay rastros de Si y con el método expuesto se puede saber además a qué sal disuelta corresponde el ión, como por ejemplo C_4ASH_{12} , $C_6AS_3H_{31}$ a $C_4A\overline{SH}_{12}$. Todas estas sales pueden identificarse morfológicamente, puesto que al cristalizar lentamente lo hacen con la morfología propia del compuesto. La no existencia de una asociación Si-Ca nos muestra que no hay disolución completa del C_3S o del C_2S , lo que implicaría una gran abundancia de Si. El Si queda insoluble y probablemente el SCH, o tobermorita, se forma por una acción puzolánica del CH sobre el Si. Lo cual es un argumento fuerte a favor de la teoría topoquímica de la hidratación. Algunos compuestos como el $C_4A\overline{SH}_{12}$ o el C_4ASH_{12} , pueden confundirse con el SCH, como se indica en trabajos anteriores^{12,13}. La falta de Fe en la fase líquida es un hecho notorio, no hay compuestos solubles con este ión en los productos de hidratación del clínker de cemento portland comercial.

BIBLIOGRAFIA

1. Le CHATELIER, H. *The constitution of hydraulic mortars*. Mac Graw-Hill, New York, (1905).
2. WILLIAMSON, R.B. Solidification of portland cement. *Progress in Materials Science*, tomo 15, nº 3 (1972).

3. DRON, R.; HORNAIN, H. y PETIT, P. Localisation du silicate de calcium hidraté dans les pâtes de laitier granulé. *Comptes Rendues de la Academia de Sciences de París*, tomo 280 (1975), pp. 187.
4. KAPRANOV, W.W. El mecanismo de hidratación de los aglomerantes. *Cement and Concrete Research*, vol. 5 (1975), pp. 15.
5. KITTL, P. y CASTRO, J.H. Hidratación inicial del clínker. *Materiales de Construcción*, Madrid, nº 158 (1975), pp. 81.
6. KITTL, P. y GOLSCHMIDT, A. Sobre la constitución química del agua de amasado y las teorías de la hidratación del cemento. *Materiales de Construcción*, Madrid, nº 168 (1977), pp. 21.
7. BABUSHKIN, V.I.; MATEWEEV, G.M.; MATWEEV, O.P.; Mc EDLOV, O. y PETROSIAN, P. *Termodinámica de los silicatos*. Strüzdatsdat (1965).
8. BRUNAUER, S.Y. y GRUMBERG, S.A. *IV Congreso Internacional de la Química del Cemento*, Strüzdatsdat (1961), p. 123.
9. DELMAR, P. Evolution de la composition centesimale de la phase liquide de interstitielle d'un ciment hidraté et d'un béton léger. *Revue des matériaux de construction*, nº 702, (1976), pp. 291.
10. KITTL, P.A. Estado actual do mecanismo de hidratacao do cimento. *Revista Brasileira de Tecnología*, nº (1/2), 1977, pp. 53.
11. KITTL, P.A. y CASTRO, J.H.C. Observacao óptica de fase hidratada do clinker pela técnica de metalizacao. *Revista Brasileira de Tecnología*, nº 7. (1976), pp. 367.
12. KITTL, P.A.; CASTRO, J.H. y BRETAS, F.S. Study of portland cement fracture surface by scanning electron microscopy techniques. *Revista de Microscopía Electrónica*. vol. 3, (1976), pp. 180.
13. KITTL, P.; CASTRO, J.H. y BRETAS, F.S. Morfología de los productos de hidratación del clínker. *Revista del IDIEM*, vol. 6, nº 3, (1977), pp. 123.

MORPHOLOGICAL STUDY OF THE LIQUID PHASE EVAPORATION PRODUCT OF A COMMERCIAL PORTLAND CEMENT PASTE

SUMMARY

A morphological study of the solid phase obtained by evaporation from the liquid phase of a portland cement paste was performed through optical and scanning electron microscopy. By microprobe analysis the Ca-Si-Al associations and the Ca, K and Na isolated elements were identified. The Ca-Si association was not found, which is in agreement with the topochemical theory of cement hydratation. Basically, it can be infered that the liquid phase of a comercial portland cement paste is a concentrated solution of NaOH y KOH containing samll amounts of Ca(OH)₂ and CaSO₄ in disolution. Other phases appear also but as traces only.