

FORMACIÓN DE ETRINGITA TARDÍA EN ELEMENTOS DE CONSTRUCCIÓN

Felipe Jaime Davila^{1}, Vanderley M. John²*

1: Estudiante de Maestría, Escuela Politécnica, Universidad de São Paulo. São Paulo, Brasil.

2: Profesor Dr., Escuela Politécnica, Universidad de São Paulo. São Paulo, Brasil.

* Contacto: felipe.jaime@lme.pcc.usp.br

RESUMEN

El efecto de la temperatura de curado en la formación de la etringita tardía fue estudiado para pastas hidratadas conformadas por cemento, filer calcáreo y sílice activa. Por medio del ensayo de calorimetría fue medido el tiempo de formación de la etringita a 23°C y 85°C. Ensayos de DRX y DTG/TG mostraron la presencia de etringita a 23°C para los tiempos medidos exhibiendo una disminución en la cantidad en función del tiempo, sin embargo, para 85°C esta disminución mostro un valor nulo en el último tiempo medido. A 85°C hubo una mayor formación de calcita cuando se compararon con los resultados obtenidos a 23°C. Utilizando el método de Rietveld y termogravimetría fueron determinadas las cantidades de las fases del cemento anhidro, el calcáreo y la sílice activa para alimentar el programa GEMS y simular la hidratación de la pasta estudiada en laboratorio. Simulaciones de la hidratación de las pastas se aproximaron a los resultados obtenidos en laboratorio permitiendo predecir la presencia de fases en función de la termodinámica.

Palabras Clave: *Formación de etringita tardía, Termodinámica, Método Rietveld, DTG/TG, GEMS*

ABSTRACT

The effect of curing temperature on the delayed formation of ettringite was studied for hydrated paste formed by cement, limestone and active silica. By the test of calorimetry was determined the formation time of ettringite at 23°C and 85°C. DRX and DTG/TG experiments showed the presence of ettringite at 23°C for the times measured showing a decrease in the amount depending on the time. However, at 85°C this decrease showed a null value in the last measured time. At 85°C there was a calcite formation higher when it is compared with results obtained at 23°C. Using the Rietveld method and thermogravimetry, there were determined quantities of the anhydrous cement phases, limestone and the active silica to input the GEMS software and simulate the hydration of studied paste in the laboratory. Simulations of the hydration of the paste approached the laboratory results allowing to predict the presence of phases in relation to the thermodynamics.

Keywords: Delayed ettringite formation, Thermodynamic, Rietveld method, DTG/TG, GEMS

1 INTRODUCCIÓN

En este trabajo ha sido estudiada la formación tardía de la etringita, un producto hidratado del cemento formado después del fraguado. Este producto es generado por la reacción entre el aluminato de calcio y el sulfato de calcio. Cuando el fraguado es realizado en temperaturas superiores a los 70°C, la formación de etringita no es posible del punto de vista termodinámico. Sin embargo, después del fraguado el sistema se enfría abajo de los 70°C y la formación de etringita se torna posible siempre que exista agua disponible. Esto sucede dentro de los poros del sistema ocasionando tensiones internas [1,2].

Esta investigación tiene como objetivo entender el comportamiento de la etringita en temperaturas de curado por encima y por debajo de su punto de estabilidad termodinámica y así determinar las condiciones necesarias que generan fisuración en elementos de construcción.

2 MATERIALES Y METODOLOGÍA

2.1 Simulación termodinámica

Con el fin de identificar el rango de temperaturas de estabilidad e inestabilidad de la etringita, fueron realizadas simulaciones de la hidratación de las fases de la pasta mediante la utilización del programa GEMS (<http://empa.ch/>). Para alimentar el programa se utilizó: un rango de temperaturas que muestra la evolución de la solubilidad de la etringita y la cantidad de los componentes anhidro de la pasta, determinada por el método Rietveld y termogravimetría.

2.2 Conformación de las muestras

La formulación de la pasta con una relación agua/sólidos igual a 0.5, utilizada en los ensayos a ser realizados, es presentada en la siguiente tabla:

Tabla 1. Formulación de las muestras.

Material	Formulación (%)
Cemento CP II-E	63.0
Calcáreo	31.7
Sílice activa	5.3

Tanto los materiales citados en la Tabla 1 como las herramientas utilizadas para la mezcla de las pastas, fueron calentados dentro de una cámara climática hasta alcanzar una temperatura de 85°C, paralelamente fue realizado el mismo proceso a 23°C. Luego, fueron mezclados los componentes de la pasta dentro de la cámara climática, finalmente se realizó la conformación y almacenaje de las muestras dentro de esta cámara durante 24 horas.

2.3 Calorimetría

El ensayo fue realizado a 23°C y 85°C, las temperaturas fueron escogidas a partir del criterio termodinámico según las simulaciones y la mezcla fue elaborada con la ayuda de un Stirrer. El objetivo fue identificar los tiempos de hidratación de la etringita en las temperaturas ya

mencionadas. Luego, cada muestra fue sometida a la temperatura de curado durante el tiempo medido en este ensayo, finalmente, la hidratación fue interrumpida con nitrógeno líquido y las muestras fueron almacenadas a -28°C para posterior liofilización.

2.4 Termogravimetría

Para medir la cantidad de CaCO_3 , fue utilizada una termobalanza Netzsch TG 409-PC. Fue colocado 1g de muestra aproximadamente, en un crisol de alúmina, la tasa de calentamiento fue de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en ambiente de nitrógeno a una razón de $60\text{ml}/\text{min}$ hasta alcanzar 1000°C . Los datos recolectados fueron analizados con el programa Proteus Analysis ver. 4.8.2.

2.5 Difracción de Rayos X

El estudio fue efectuado a través del método de polvo compactado, se empleó un difractómetro de rayos X PANalytical X-pert PRO con detector X'Celerator. La identificación de las fases cristalinas fue obtenida por comparación del difractograma de la muestra con los bancos de datos PDF2 del ICDD y PAN-ICSD. El espectro fue recolectado desde 5° hasta $70^{\circ} 2\theta$ con tamaño de paso de $0,03^{\circ} 2\theta$ y tiempo de paso de 2.5s.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Solubilidad de la etringita por influencia de la temperatura

La Figura 1 muestra una simulación termodinámica de la hidratación de las fases de la pasta en función de la temperatura. La solubilidad de la etringita presenta un aumento con el incremento de la temperatura hasta lograr su capacidad máxima cerca a los 50°C , por encima de esta temperatura se aprecia la transformación de la etringita en monosulfoaluminato. Datos experimentales [3] argumentan que este fenómeno es posible debido a la liberación de iones de sulfato en la solución explicando su inestabilidad en temperaturas por encima de 50°C , evidenciando así un cambio de fase donde el sistema busca retomar el equilibrio termodinámico. Con la disminución de la temperatura, la inestabilidad de la etringita es reversible exhibiendo su presencia después de 15 días aproximadamente.

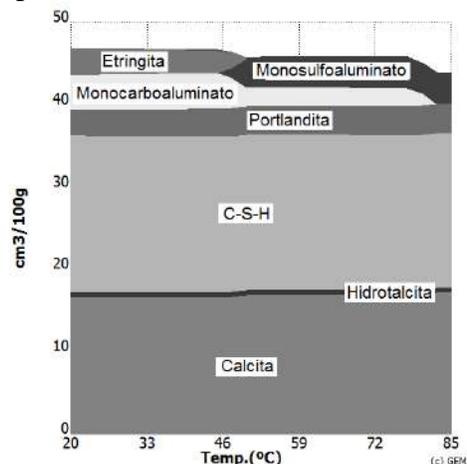


Figura 1. Solubilidad de las fases hidratadas de la pasta en función de la temperatura.

3.2 Tiempo de formación de la etringita

En la Figura 2 se presenta una comparación de las velocidades de reacción de la etringita influenciada por la temperatura de curado. Se aprecia que para temperaturas mayores, el pico de la etringita se hace evidente en un tiempo menor.

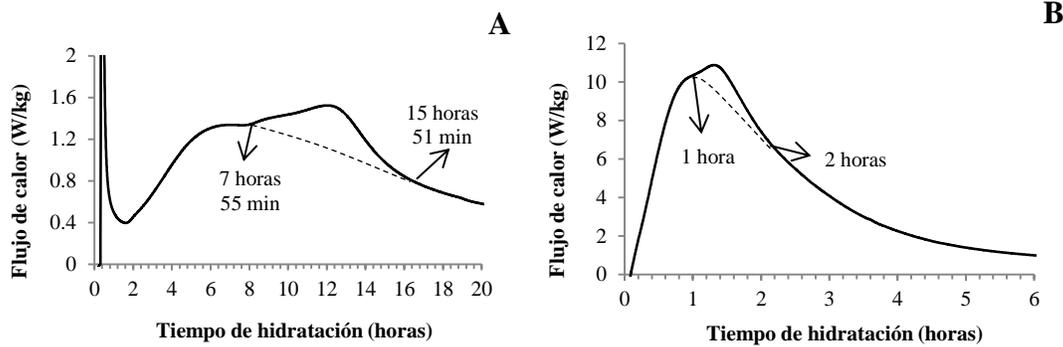
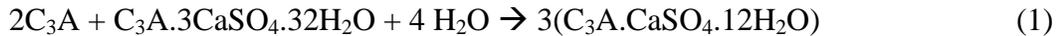


Figura 2. Calorimetría para una pasta curada a A) 23°C y B) 85°C.

En la etapa de curado, inicialmente las partículas de C_3A en presencia de sulfato de calcio liberan calor al entrar en contacto con el agua, este proceso sucede en los minutos iniciales debido a la disolución e interacción de ambos materiales. Este proceso involucra una formación de cristales de etringita y monosulfoaluminato e iones de sulfato sobre la superficie de las partículas de C_3A dificultando así su disolución posterior, lo que lleva a una disminución en la velocidad de reacción liberando un flujo continuo de calor hasta consumir todo el sulfato. El sulfato absorbido es liberado para la solución lo que favorece retomar la disolución del C_3A . La formación de etringita se intensifica y un segundo pico de liberación de calor es observado [4].

No habiendo más sulfato disponible, el C_3A disuelto transforma la etringita en monosulfoaluminato, de acuerdo con la ecuación 1.



3.3 Medida de la tendencia de formación de etringita por difracción de rayos X

La Figura 3 muestra una comparación de la intensidad del pico principal de la etringita para los tiempos medidos. Estos valores, correspondientes a los difractogramas para el tiempo de inicio y fin de la formación de la etringita, fueron medidos mediante el programa Data Viewer de la empresa PANalytical. Se aprecia la presencia de etringita desde la primera medida para ambas temperaturas. La tendencia de las curvas exhiben una disminución en esta etapa para ambas, sin embargo, solamente la curva de 85°C exhibe un valor nulo tras finalizar el tiempo de formación de la etringita.

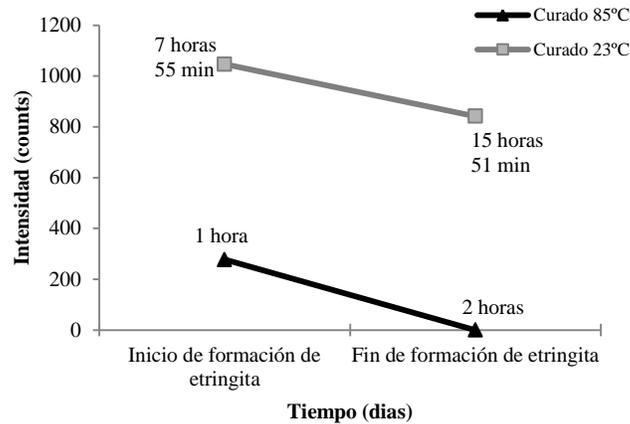


Figura 3. Tendencias de la intensidad del pico principal de la etringita.

Los difractogramas realizados para cada etapa de formación de la etringita son presentados en la Figura 4. Estos revelaron la presencia de etringita y monocarboaluminatos para la mayor temperatura durante la primera etapa, no obstante, en la siguiente etapa ya no aparecen estas fases y el monosulfoaluminato se torna visible.

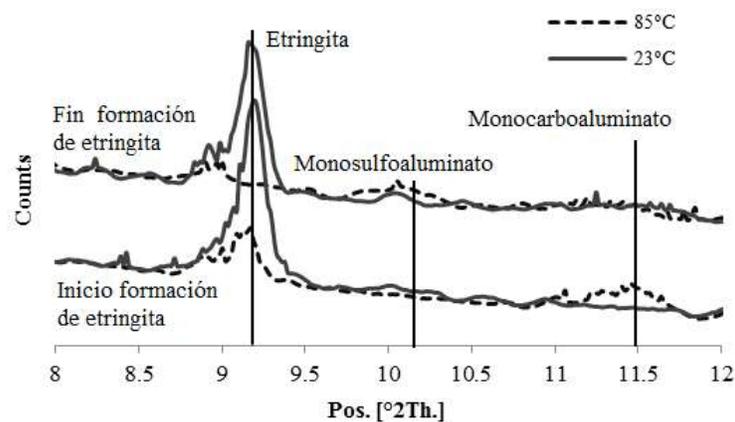


Figura 4. Difractogramas para pastas curadas inicialmente a 23°C y 85°C. Después del curado térmico, las muestras fueron mantenidas a 23°C±2.

3.4 Medida de CaCO_3 por termogravimetría

En las pastas que contienen CaCO_3 sea como reactivo químico o filer calcáreo, la transformación de la etringita en monosulfato es tardía, en cuanto el monocarboaluminato de calcio es preferiblemente formado en vez del monosulfoaluminato incluso en edades iniciales [5] y se intensifica con el aumento de la temperatura. En ausencia de calcáreo, los aluminatos remanecientes reaccionan con la etringita para formar monosulfato de calcio [6]. La adición de calcáreo favorece la cristalización del monocarboaluminato sobre el monosulfoaluminato, estabilizando la etringita inclusive con la disminución de la concentración de monosulfoaluminato, como consecuencia aumentando la cantidad etringita [7]. En los ensayos de termogravimetría, para una temperatura de descomposición próxima a los 870°C, las pastas curadas durante el fraguado a ambas temperaturas presentaron una disminución en la

concentración de calcita para las mayores edades de hidratación, como puede apreciarse en la figura 5.

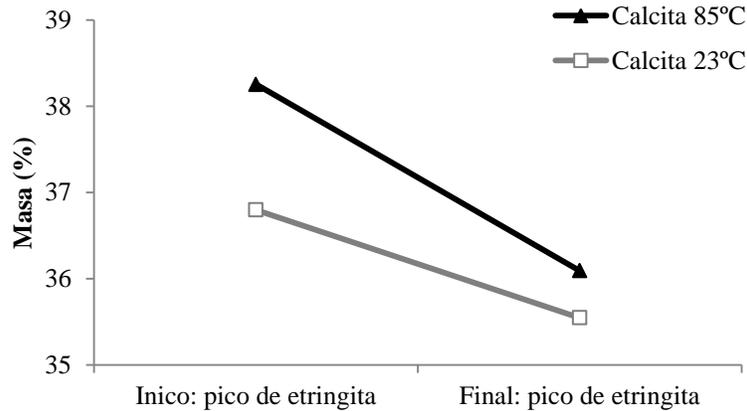


Figura 5. Cantidad de masa, medida por TG para pastas curadas a 23°C y 85°C.

3 CONCLUSIONES

La presencia de etringita tardía se evidencia para ambas temperaturas de curado durante la primera medida en la calorimetría. Para la segunda medida, esta fase se hace visible únicamente para la temperatura de 23°C, lo que podría representar una preocupación en cuanto a expansión si el fraguado fuera realizado bajo curado térmico por encima de 50°C ya que para posteriores edades de hidratación, cuando el sistema ya se ha enfriado, retorna el equilibrio termodinámico de la etringita y su formación se hace posible. Para obtener resultados confiables de la cantidad de fases cristalinas por el método Rietveld, es necesario usar otras técnicas de manera complementaria que ofrecen información basada en medidas como lo son el análisis químico y la termogravimetría. La simulación termodinámica representa una herramienta confiable al momento de comparar resultados experimentales, además de representar una gran utilidad al ofrecer resultados de edades de hidratación prolongadas en cuestión de pocos minutos.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Taylor HF., Famy C, Scrivener K., "Delayed ettringite formation", *Cement and Concrete Research*, 31(5), 683–693, May 2001.
2. Collepardi M., "A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete", *Cement and Concrete Composites*, 25(4–5), 401–407, May 2003.
3. Barbarulo R, Peycelon H, Leclercq S., "Chemical equilibria between C–S–H and ettringite, at 20 and 85 °C", *Cement and Concrete Research*, 37(8), 1176–1181, Aug 2007.
4. Quennoz A, Scrivener KL., "Hydration of C3A–gypsum systems", *Cement and Concrete Research*, 42(7), 1032–1041, Jul 2012.
5. Kakali G, Tsvivilis S, Aggeli E, Bati M., "Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃", *Cement and Concrete Research*, 30(7), 1073–1077, Jul 2000.

6. De Weerd K, Haha MB, Le Saout G, Kjellsen KO, Justnes H, Lothenbach B., "Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash", *Cement and Concrete Research*, 41(3), 279–291, Mar 2011.

7. Lothenbach B, Le Saout G, Gallucci E, Scrivener K., "Influence of limestone on the hydration of Portland cements", *Cement and Concrete Research*, 38(6), 848–860, Jun 2008.