

Estudio y caracterización de cementos expansivos

Hugo Guerra Menéndez

Correo electrónico:cidt@mn.mn.co.cu

Centro de Investigación y Desarrollo Técnico, MININT

Artículo Original

Eduardo Peón Avés

Correo electrónico:eppeon@biomat.uh.cu

Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana

Julio E. Lanza Rodríguez

Correo electrónico:ucm.citec@enet.cu

Centro de Servicios Técnicos y Tecnologías de la Construcción, MINFAR

Resumen

El objetivo del trabajo consiste en caracterizar un cemento expansivo comercial, para el posterior desarrollo de una formulación nacional, con el consecuente efecto económico y de independencia del mercado internacional. Por otra parte, los resultados contribuyen al desarrollo del potencial científico-tecnológico. El cemento expansivo es un producto demolidor no explosivo que permite demoler rocas y hormigones. Para caracterizar la composición de estos productos, se emplean las técnicas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y microscopía electrónica de barrido. Se determina que estos cementos están compuestos por óxidos, silicatos, sulfato, ferritoaluminato y aluminato de calcio.

Palabras clave: cemento expansivo, FTIR, MEB, composición

Recibido: 4 de julio del 2011

Aprobado: 27 de agosto de 2011

INTRODUCCIÓN

Como parte del avance económico-social sustentable en Cuba, se realizan investigaciones para el desarrollo e introducción de nuevos productos, teniendo en cuenta la protección del medio ambiente. Entre los productos necesarios para este desarrollo tienen un lugar destacado los materiales para la construcción. En el mundo existen un grupo de firmas comerciales que ofertan estos productos, como los cementos expansivos, con elevados precios en moneda libremente convertible; por tal motivo, lograr la independencia tecnológica y económica es un factor esencial para asegurar el incremento futuro de materiales nacionales de este tipo.

Los cementos de aluminato de calcio, molidos con sulfato de calcio, producen un aditivo expansivo para el cemento Portland. El aditivo expansivo en el ambiente hidratante del cemento, se transforma rápidamente dando lugar a la expansión, antes de que tenga lugar el endurecimiento final. [1] Estos cementos con las características de

expansión adecuada, tienen aplicaciones industriales potenciales. [2] La composición química, los productos de hidratación, el tamaño de cristallitos, la morfología y el grosor de la interface entre las pastas de cemento expansivo de sulfoaluminato y sus agregados, aunque han sido estudiados por algunos autores, son escasos los reportes encontrados en la literatura en cuanto a composición. [3-5]

El clinker y todos los cementos son químicamente heterogéneos en las escalas de longitud microscópicas, y la caracterización de la distribución espacial de sus diversas fases químicas, es un componente importante de muchos estudios e investigaciones de cemento y hormigón. Por otra parte, la observación de la microestructura de los materiales basados en cemento por microscopía electrónica de barrido, conjuntamente con microanálisis de energía dispersiva de rayos-X (MEB-EDX) y la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) es una herramienta poderosa, no solo para la detección sino también para el conocimiento sobre la morfología dentro del material. [6, 7]

El objetivo del trabajo consiste en caracterizar un cemento expansivo con el consecuente efecto económico y la independencia del mercado internacional de tecnologías y materias primas. El cemento expansivo es un producto demolidor no explosivo y ecológico que permite, mezclado con un porcentaje adecuado de agua, demoler todo tipo de rocas y hormigones, sea cual sea su dureza, debido a la enorme fuerza ejercida por el cemento al emitir vapores de SO_3 , que pueden producir presiones de $9,000 \text{ t/m}^2$. Los resultados obtenidos muestran una idea general de la composición química de los cementos expansivos de aluminato de calcio y sulfato de calcio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio se emplearon muestras de polvo de cemento expansivo importado en tres presentaciones y que se identificaron como:

- En bolsa, marcada con color negro: CE-N.
- En cartucho cilíndrico, marcados con cinta azul: CE-A.
- En cartucho cilíndrico, marcado con cinta roja: CE-R.

Se emplea la técnica de FTIR, para determinar la presencia de aniones inorgánicos constituyentes de las muestras. Se utilizó un equipo Vector 22 Brüker, en la región de los $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 4 cm^{-1} .

Para observar la morfología de los polvos y realizar el análisis de los elementos químicos constituyentes, se utilizó la MEB-EDX, con un equipo TESCAN con microanalizador de Rayos-X OXFORD INCA. Se empleó un detector de electrones secundarios, con un voltaje de $10,0 \text{ kV}$ y una resolución de $1,00 \text{ Kx}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La característica espectral entre los 500 y 4000 cm^{-1} de los cementos expansivos puede ser empleada para la caracterización de los grupos funcionales dentro de su estructura, además de permitir la determinación del grado de cristalinidad del material. En esta región se encuentran las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . [8, 9]

Estos iones son las principales especies moleculares de los cementos. Socrates definió las frecuencias en esta región característica para materiales inorgánicos, planteando que la vibración (3) que aparece entre los $1492-1429 \text{ cm}^{-1}$, y la vibración (3) que aparece entre los $879-866 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a las frecuencias vibracionales del carbonato en la calcita y la aragonita (carbonatos de calcio). Las bandas situadas en la región de 1104 cm^{-1} se atribuyen a la presencia del ión sulfato libre. El ión hidroxilo se distingue por una banda estrecha entre $3700-3500 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente a grupos estructurales y por hidratación. [6, 9]

En la figura 1 se detallan los espectros FTIR para las muestras CE-N, CE-A y CE-R, como se observa todas las bandas mencionadas anteriormente, están presentes en las

muestras analizadas, con similar amplitud e intensidad. A partir de los espectros obtenidos se pueden asignar las señales correspondientes a los grupos funcionales presentes en las 3 muestras, como se puede observar en la tabla 1.

En los estudios de MEB (figuras 2, 3 y 4) de los cementos, se observó la perfecta formación de cristales aglomerados, estructura típica de silicatos, carbonatos y sulfatos, compuestos mayoritarios en la composición de los cementos. Además, se aprecia que la morfología es homogénea en el tamaño y la forma de los cristales para todos los casos, que permite apreciar un tamaño de grano promedio de $25 \mu\text{m}$.

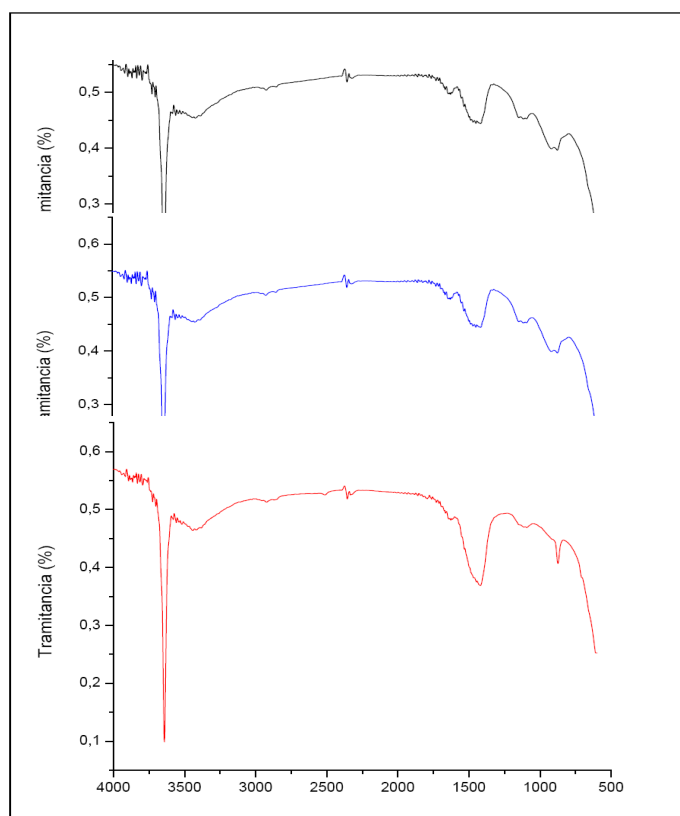


Fig. 1. Espectros FTIR de las tres muestras de cemento expansivo.

Tabla 1
Señales FTIR y grupos funcionales determinados en las muestras de cemento expansivo

Frecuencia	Grupo funcional
3642 cm^{-1}	OH^- (estructural)
3475 cm^{-1}	OH^- (hidratación)
$1424 - 1450 \text{ cm}^{-1}$	CO_3^{2-}
$1115 - 1146 \text{ cm}^{-1}$	SO_4^{2-}
$875 - 868 \text{ cm}^{-1}$	CO_3^{2-}

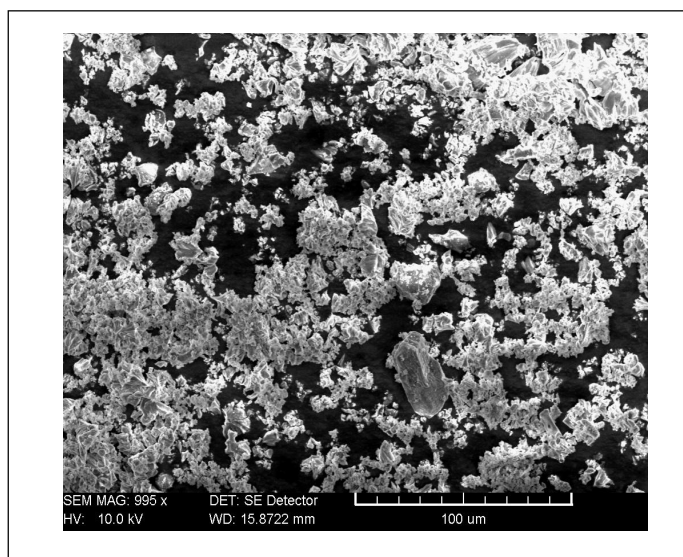


Fig. 2. Imagen MEB de la muestra de cemento expansivo CE-N.

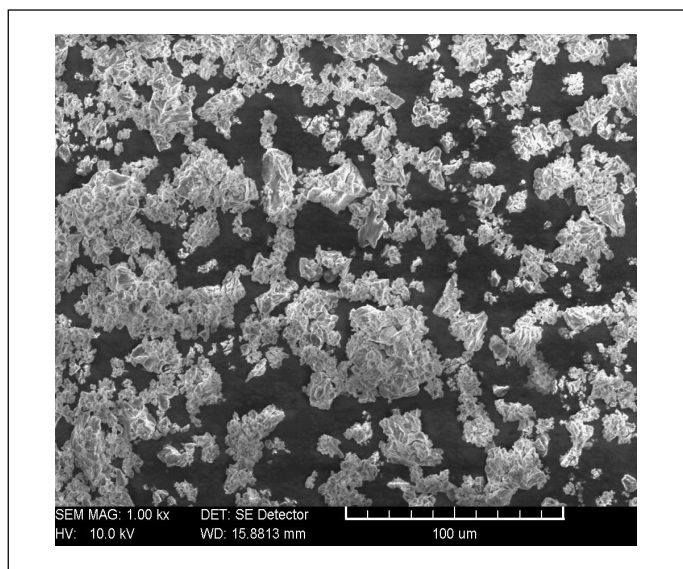


Fig. 3. Imagen MEB de la muestra de cemento expansivo CE-A.

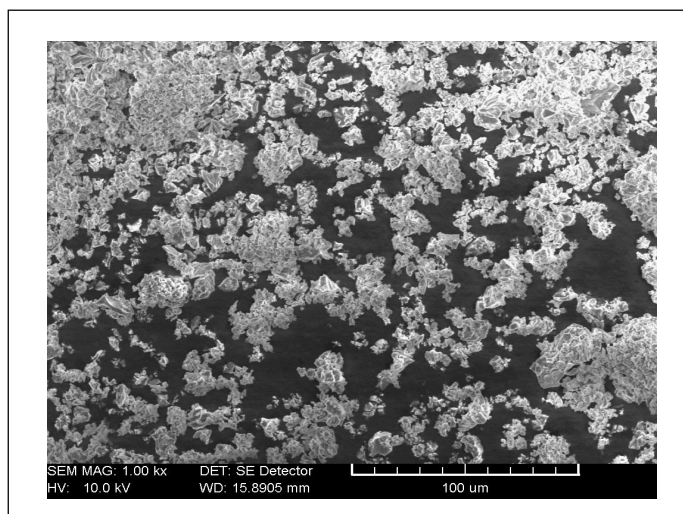


Fig. 4. Imagen MEB de la muestra de cemento expansivo CE-R.

La tabla 2 muestra la relación porcentual de los elementos presentes en los cementos a partir del análisis por EDX, que indica la composición elemental de estos materiales. Los máximos correspondientes a los componentes principales de los cementos (C, O, Mg, Al, Si y Ca) se encuentran en una relación similar para todos los casos. En la muestra CE-A se observan valores inferiores para el C y el S, que pueden ser debidos a la degradación por el efecto de la humedad.

Siendo el análisis de EDX un análisis semicuantitativo, la concordancia de estas relaciones demuestran que los cementos están formados por óxido de calcio, dolomía, sulfato de calcio, silicatos de calcio, ferritoaluminato de calcio y aluminato de calcio.

Tabla 2

Composición elemental en porcentaje en peso determinada en la muestras de cementos expansivo

Proyecto: Muestras cemento expansivo

Todos los resultados expresados en porcentaje en peso

Espectro	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca
CE-N	12,47	46,39	2,7	0,32	0,98	0,45	36,71
CE-A	5,78	48,73	3,76	0,31	0,64	-	40,67
CE-R	10,44	47,36	3,51	0,33	1,75	0,06	35,89

De acuerdo con lo reportado en la literatura [10, 11, 12], estos resultados permiten corroborar la presencia de los compuestos:

- Óxido de calcio $[\text{CaO}]$.
- Dolomía $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$.
- Sulfato de calcio (yeso) $[\text{CaSO}_4]$.
- Cemento Portland. Hay cuatro compuestos principales en el cemento Portland que totalizan el 90 % o más de su peso, pero en diferentes proporciones:

- 40 - 60 % Silicato tricálcico,
- 20 - 30 % Silicato dicálcico,
- 7 - 14 % Aluminato tricálcico,
- 5 - 12 % Ferritoaluminato tetracálcico.

- Aluminato de calcio (mayenita) $[\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}]$ se compone de 62,3 % de cal $[\text{CaO}]$ y 37,7 % de alúmina $[\text{Al}_2\text{O}_3]$.

CONCLUSIONES

De la aplicación de las técnicas químico-físicas de análisis empleadas para la caracterización de las muestras de cemento expansivo y luego de haber realizado una búsqueda bibliográfica y de patentes sobre estos materiales, puede concluirse que:

- Las tres muestras corresponden al mismo tipo de cemento.

- La muestra envasada en el cartucho cilíndrico marcado con cinta azul, indica de acuerdo con el análisis elemental, cierta degradación y pérdida de sus propiedades ya que no se puede detectar en ella la presencia de azufre.

La probable composición de este cemento es: cemento o clinker Portland ordinario; clinker de aluminato de calcio; sulfato de calcio y cal.

Sería importante el empleo de técnicas de reconocimientos de patrones sobre imágenes de MEB para la caracterización más exacta de la morfología y las fases que componen estos materiales.

Las reacciones álcali-sílice y reacciones de sulfatación internas, son normalmente referidas como reacciones expansivas internas, causas comunes del deterioro de las estructuras de hormigón. Estas reacciones tienen productos responsables de las tensiones expansivas en los materiales de construcción basados en cementos, produciendo agrietamiento y pérdida de la fuerza de cohesión. Los productos de reacción a menudo son amorfos o mal cristalizados, con contenidos muy bajos por lo que son muy difíciles de identificar por técnicas comunes de análisis fisicoquímico. La observación de la microestructura de los materiales basados en cemento por MEB conjuntamente con el microanálisis EDX y el FTIR, son una herramienta poderosa, no solo para la detección sino también para el conocimiento sobre su difusión dentro del material, capaces de distinguir las reacciones álcali-sílice de las reacciones de sulfatación internas en los cementos y concretos.

REFERENCIAS

1. **NOCUN-WCZELIK, W.; STOK, A. and KONIK, Z.** "Heat Evolution in Hydrating Expansive Cement Systems". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, vol. 101, núm. 2, pp. 527-532.
2. **Begliardo, Hugo F.** "Cementos: Tipos, categorías y designación". *Nota Técnica NT- 001*. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rafaela. Departamento de Ingeniería Civil. Argentina, marzo de 2005.
3. **AKGUN, H. and DAEMEN, J. J. K.** "Influence of Degree of Saturation on the Borehole Sealing Performance of an Expansive Cement Grout". *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, núm. 2, pp. 281-289.
4. **LILKOV, V. et al.** "Properties and Hydration Products of Lightweight and Expansive Cements, Part I - Physical and Mechanical Properties". *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 29, núm. 10, pp. 1635-1640.
5. **LILKOV, V.** "Properties and Hydration Products of Lightweight and Expansive Cements Part II - Hydration products". *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 29, núm. 10, pp. 1641-1646.
6. **SCOTT, John H. J. and DAVIS, Jeffrey M.** "Analyzing Cement Microstructure Using Multivariate Statistics". *Microsc. Microanal.*, 2011, vol. 17, suppl. 2, pp. 1484-1487.
7. **SANTOS SILVA, A. et al.** "The Role of SEM in the Diagnosis of Expansive Chemical Reactions in Cementbased Building Materials". *Microsc. Microanal.* 2008, vol. 14, suppl. 3, pp. 95-98.
8. **FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy.** 2006. Disponible en Web: <http://www.matsci.ucdavis.edu/MatSciL/EMS-172L/Files/FTIR.pdf>.
9. **SÓCRATES, George.** *Infrared and Raman Characteristics Group Frequencies: Tables and Charts*, Third Editions. John Wiley & Sons, Ltd. England. ISBN 13 978-0-470-09307-8. 2006.
10. Patente ES 2126494 A1, 1999-16-03. Composición de un cemento utilizado para romper rocas de gran tamaño y bloques endurecidos. Disponible en Web: <http://www.espacenet.com>.
11. Patente ES 2198180 A1, 2004-01-16. Composición de un cemento expansivo utilizado para romper rocas de gran tamaño y bloques endurecidos. Disponible en Web: <http://www.espacenet.com>.
12. Patente US 4,076,546, 1978-02-28. Method for production of expansive cement. Disponible en Web: www.uspto.gov/.

AUTORES

Hugo Guerra Menéndez

Licenciado en Educación, Especialidad Química, Doctor en Ciencias Químicas, Investigador Auxiliar, Centro de Investigación y Desarrollo Técnico. MININT, La Habana, Cuba

Eduardo Peón Avés

Licenciado en Química, Máster en Ciencias Química, Investigador Auxiliar, Centro de Biomateriales. Departamento de Cerámica y Composite, Universidad de La Habana, Cuba

Julio E. Lanza Rodriguez

Ingeniero Civil, Doctor en Ciencias Técnicas, Investigador Titular, Centro de Servicios Técnicos y Tecnologías de la Construcción. MINFAR, Cuba

Study and Characterization of Expansive Cement

Abstract

The objective of this study is to characterize commercial expansive cement for subsequent development of national formulation, with consequent economic effect and independence of the international market. On the other hand the results contribute to the development of scientific and technological potential. Expansive cement is a product that enables non-explosive demolition, rock and concrete demolition. To characterize the composition of these products, techniques used infrared spectroscopy with Fourier Transforms and Scanning Electron Microscopy.

Keywords: expansive cement, FTIR, SEM, composition