

Influencia de la adición del BaCO₃ sobre la hidratación del cemento portland

G. DUMITRU^(*), T. VÁZQUEZ^(**), F. PUERTAS^(**) y M. T. BLANCO-VARELA^(**)

^(*) University of Craiova, Targu-Jiu, RUMANIA

^(**) Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)

Fecha de recepción: 21-VII-98

ESPAÑA

Fecha de aceptación: 26-I-99

RESUMEN

Se ha estudiado el efecto de la incorporación de BaCO₃ en la hidratación del cemento portland. Como resultado del estudio se ha concluido que la presencia de BaCO₃ en los cementos hace que éstos requieran una mayor cantidad de agua de amasado. Sin embargo, las resistencias mecánicas no se ven negativamente afectadas, ya que se produce la formación de carboaluminatos por reacción química entre el carbonato de bario y el C₃A del clínker. El BaCO₃ manifiesta un efecto retardador en los tiempos de fraguado, tanto en presencia como en ausencia de yeso. El BaCO₃ reacciona con el yeso formando BaSO₄, sal de muy elevada estabilidad. La formación de esta sal de bario inhibe la formación de ettringita en las pastas. Finalmente, indicar que la presencia de BaCO₃ en los cementos asegura que éstos no experimenten procesos expansivos cuando se encuentren en medios sulfáticos externos o internos, ya que el carbonato interactuará con dichos sulfatos formando BaSO₄ e impidiendo la formación de ettringita expansiva.

SUMMARY

The effect of incorporation of BaCO₃ in portland cement hydration has been studied. From this study it is inferred that presence of BaCO₃ in cements makes them require a higher quantity of mixing water. However, mechanical resistances do not seem negatively affected, for a formation of carboaluminates by chemical reaction between the barium carbonate and the C₃A of the clinker appears. The BaCO₃ reveals a retardant effect on the setting time, in presence of gypsum as much as in its absence. The BaCO₃ with gypsum reacts as BaSO₄, a salt of a very high stability. The formation of this barium salt inhibits the formation of ettringite in pastes. Finally, the presence of BaCO₃ in cements ensures that no expansive process will occur in sulphatic means either external or internal, for carbonate is going to react with these sulphates and form BaSO₄, preventing thus the formation of expansive ettringite.

1. INTRODUCCIÓN

En un estudio previo (1) se ha comprobado que el BaCO₃ retarda la reacción de hidratación del C₃A de modo similar al producido en presencia del CaCO₃ (2-3). En ese mismo trabajo se ha puesto en evidencia que la composición mineralógica de los productos de hidratación del C₃A en presencia de BaCO₃, tienen una peculiaridad específica, que se manifiesta por la formación de un hemicarboaluminato, de fórmula C₈A₂cH₂₄. En la composición de este hemicarboaluminato ha sido identificado un 6% de Ba. En presencia de yeso, el BaCO₃ acelera la reacción de hidratación del C₃A. El BaCO₃ inhibe la

formación de ettringita, ya que precipita la sal insoluble BaSO₄.

En el presente trabajo el objetivo planteado ha sido conocer la influencia que puede ejercer el BaCO₃ en el proceso de hidratación del cemento portland.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Metodología

Se partió de dos clínkeres de cemento portland, uno de ellos bajo en C₃A (denominado B) y otro alto en C₃A

(denominado N). La composición química y el cálculo potencial de Bogue de los citados clínkeres se presenta en la Tabla I.

Los clínkeres B y N fueron molidos separadamente hasta alcanzar unas finuras correspondientes a unos Blaines de 3.980 cm²/g y 3.940 cm²/g, respectivamente. A partir de estos clínkeres molidos se prepararon los siguientes 4 tipos de cementos:

- 1) cementos B con yeso y adiciones de BaCO₃.
- 2) cementos N con yeso y adiciones de BaCO₃.
- 3) cementos B sin yeso y con adiciones de BaCO₃.
- 4) cementos N sin yeso y con adiciones de BaCO₃.

La cantidad de yeso adicionada, de una pureza del 95,60%, se fijó teniendo en cuenta el contenido de C₃A y de sulfatos alcalinos en los clínkeres. La proporción de BaCO₃ adicionada varió entre 0-25% en peso de cemento.

Sobre esos cementos se realizaron los siguientes ensayos y determinaciones:

- a) Contenido de agua necesaria para obtener una pasta de cemento de consistencia normal.
- b) Tiempos de fraguado.
- c) Resistencias mecánicas en probetas normalizadas de mortero 1/3.
- d) Análisis mineralógico por Difracción de Rayos X (DRX).

3. RESULTADOS

3.1. Contenido de agua necesaria para obtener una pasta de cemento de consistencia normal

Este contenido de agua ha sido determinado de acuerdo a la Norma UNE-80-102-88 (5) y al Pliego RC-97 (6). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla II

TABLA I

Composición de química de los clínkeres. Cálculo potencial de Bogue

DETERMINACIONES (% en masa)	CLÍNKER B	CLÍNKER N
Pérdida al fuego	0,25	0,61
Residuo insoluble	0,19	0,24
SiO ₂	20,81	20,27
Al ₂ O ₃	4,03	6,07
Fe ₂ O ₃	5,40	3,32
CaO	65,96	66,27
MgO	0,90	0,96
SO ₃	1,15	0,90
CaO libre	0,85	1,20
Na ₂ O	0,20	0,22
K ₂ O	0,80	0,85
L S F	0,992	0,983
Ms	2,20	2,20
MF	0,75	1,83
C ₃ S	74,00	66,90
C ₂ S	4,50	9,18
C ₃ A	3,00	11,48
C ₄ AF	16,41	10,12

TABLA II
Relaciones agua/cemento

NOMBRE CEMENTO	AGUA DE CONSISTENCIA NORMAL (% en masa)	RELACION AGUA/CEMENTO
B - 0	28,0	0,280
B - 5	28,5	0,285
B - 10	29,0	0,290
B - 15	29,3	0,293
B - 20	29,9	0,299
B - 25	30,1	0,301
N - 0	30,0	0,300
N - 5	30,6	0,306
N - 10	31,0	0,310
N - 15	32,0	0,320
N - 20	32,5	0,325
N - 25	33,1	0,331
B - 0 SIN YESO	30,5	0,305
B - 5 SIN YESO	31,5	0,315
B - 10 SIN YESO	32,0	0,320
B - 15 SIN YESO	33,0	0,330
B - 20 SIN YESO	33,3	0,333
B - 25 SIN YESO	33,6	0,336
N - 0 SIN YESO	31,7	0,317
N - 5 SIN YESO	32,0	0,320
N - 10 SIN YESO	32,6	0,326
N - 15 SIN YESO	33,1	0,331
N - 20 SIN YESO	33,3	0,333
N - 25 SIN YESO	33,7	0,337

3.2. Tiempos de fraguado

En la Tabla III se muestran los tiempos de inicio y final de fraguado obtenidos en los distintos tipos de cementos estudiados (5).

3.3. Resistencias mecánicas

Los valores experimentales medios obtenidos en la de-

terminación de las resistencias mecánicas a 7 y 28 días, aparecen recogidos en la Tabla IV.

3.4. Análisis por DRX

En las Tablas V a VIII se presentan los resultados obtenidos por DRX sobre las pastas estudiadas. Se da una valoración semicuantitativa de composición de fases.

TABLA III
Tiempos de fraguado de las pastas

NOMBRE CEMENTO	PRINCIPIO DEL FRAGUADO (minutos)	FINAL DEL FRAGUADO (minutos)	TIEMPO DEL FRAGUADO (minutos)
B - 0	1h - 19	1h - 39	0h - 20
B - 5	2h - 14	3h - 14	1h - 00
B - 10	3h - 04	4h - 14	1h - 10
B - 15	3h - 16	4h - 48	1h - 32
B - 20	3h - 28	4h - 59	1h - 31
B - 25	3h - 38	5h - 28	1h - 30
N - 0	1h - 04	1h - 29	0h - 25
N - 5	2h - 54	3h - 54	1h - 00
N - 10	3h - 24	4h - 32	1h - 08
N - 15	3h - 34	4h - 46	1h - 12
N - 20	3h - 52	4h - 59	1h - 07
N - 25	3h - 55	5h - 17	1h - 22
B - 0 SIN YESO	0h - 44	2h - 00	0h - 14
B - 5 SIN YESO	1h - 15	2h - 00	0h - 45
B - 10 SIN YESO	1h - 36	2h - 41	1h - 05
B - 15 SIN YESO	1h - 48	2h - 45	1h - 03
B - 20 SIN YESO	1h - 55	5h - 55	1h - 10
B - 25 SIN YESO	1h - 57	3h - 18	1h - 21 m
N - 0 SIN YESO	0h - 36	0h - 55	0h - 19
N - 5 SIN YESO	0h - 42	0h - 59	0h - 17
N - 10 SIN YESO	1h - 19	1h - 58	0h - 39
N - 15 SIN YESO	1h - 28	2h - 39	1h - 11
N - 20 SIN YESO	1h - 35	2h - 52	1h - 17
N - 25 SIN YESO	1h - 42	2h - 59	1h - 18

TABLA IV
Valores experimentales medios de las resistencias mecánicas

NOMBRE CEMENTO	R. FLEXOTRACCIÓN (MPa)		R. COMPRESIÓN (MPa)	
	VENCIMIENTO		VENCIMIENTO	
	7 DÍAS	28 DÍAS	7 DÍAS	28 DÍAS
B - 0	6,98	7,42	47,90	51,70
B - 5	6,79	7,39	46,32	52,56
B - 10	6,82	7,47	46,49	51,74
B - 15	6,73	7,59	46,06	49,52
B - 25	6,70	7,55	45,87	49,97
N - 0	6,72	7,25	42,62	53,90
N - 5	6,44	7,56	42,68	52,76
N - 10	7,11	7,69	44,15	53,36
N - 15	6,82	7,47	42,70	52,20
B - 15 SIN YESO	6,62	7,30	36,00	49,45
B - 25 SIN YESO	6,30	6,52	36,23	43,66

TABLA V

Cementos tipo B

Fases identificadas por DRX de las pastas hidratadas a los 28 días

FASES	B-0	B-10	B-20
Alita	++	+	+
C ₃ A	+	0	-
Fase Fe	+	+	+
BaCO ₃	-	++	+++
BaSO ₄	-	+	+
Ca(OH) ₂	+++	++	++
Ettringita	-	-	-
C ₄ AcH ₁₁	-	0	0

TABLA VI

Cementos tipo N

Fases identificadas por DRX en las pastas hidratadas a los 28 días

FASES	N-0	N-10	N-20
Alita	++	+	+
C ₃ A	+	-	-
Fase Fe	-	-	-
BaCO ₃	-	+	+++
BaSO ₄	-	+	+
Ca(OH) ₂	+++	+++	+++
Ettringita	+	-	-
C ₄ AcH ₁₁	-	+	+

TABLA VII

Cementos tipo B sin yeso

Fases identificadas por DRX en las pastas hidratadas a los 28 días

FASES	B-0-sin y	B-10-sin y	B-20 sin y
Alita	++	++	+
C ₃ A	+	0	0
Fase Fe	+	+	+
BaCO ₃	-	++	+++
BaSO ₄	-	+	+
Ca(OH) ₂	+++	++	++
Ettringita	-	-	-
C ₄ AcH ₁₁	-	0	0

TABLA VIII

Cementos tipo N sin yeso

Fases identificadas por DRX en las pastas hidratadas a los 28 días

FASES	N-0-sin y	N-10-sin y	N-20- sin y
Alita	+	+	+
C ₃ A	0	-	-
Fase Fe	-	-	-
BaCO ₃	-	++	+++
BaSO ₄	-	+	+
Ca(OH) ₂	+++	+++	+++
Ettringita	-	-	-
C ₄ AcH ₁₁	-	+	+

++++ abundante (mayoritario) + poco
 +++ mucha 0 trazas
 ++ moderado

4. DISCUSIÓN

La presencia de BaCO₃ en las pastas incrementa los requerimientos de agua necesarios para conseguir mezclas de igual consistencia (ver Tabla II). Sin embargo, este mayor contenido de agua en las pastas no tiene un efecto negativo sobre las resistencias mecánicas, tanto a flexotracción como a compresión (Tabla III). A partir de los resultados obtenidos tras el análisis mineralógico realizado por DRX, lo anteriormente expuesto se puede justificar por la formación de carboaluminatos en las mezclas, como consecuencia de la reacción del C₃A del cemento anhidro con el carbonato de bario. Es conocido en bibliografía que la formación de monocarboaluminatos va asociada a incrementos en las resistencias mecánicas (7). Este incremento podría compensar la esperada pérdida de resistencias que tendrían las pastas con altos contenidos en BaCO₃, ya que éstas tienen menor cantidad de silicatos cálcicos hidratados.

Como era de esperar, la cantidad de monocarboaluminatos en las pastas es mayor en aquéllas que proceden de cementos con altos contenidos en C₃A.

El BaCO₃ también afecta a los tiempos de fraguado de las pastas (Tabla III), tanto en los cementos con alto contenido en C₃A (cementos N) como aquéllos con bajo (cementos B). Los tiempos de inicio y el final del fraguado se alargan al incrementarse la proporción de carbonato de bario en las mezclas. En ausencia de yeso este fenómeno también es observado, aunque el efecto es menos significativo. El alargamiento en los tiempos de fraguado por la presencia de carbonato de bario se debe, por una parte, al mayor contenido de agua en las pastas y, por otra, al efecto retardador del BaCO₃.

El BaCO₃ reacciona con el yeso presente en las mezclas formando BaSO₄ (baritina), sal de elevadísima estabilidad e insolubilidad. La formación de este sulfato de bario

inhibe la formación de ettringita en las pastas. Este fenómeno ya había sido observado al estudiar el efecto del carbonato de bario sobre la hidratación del C_3A (1).

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se pueden extraer del presente trabajo son:

i) La presencia de $BaCO_3$ en cementos hace que éstos requieran una mayor cantidad de agua de amasado. Sin embargo, las resistencias mecánicas no se ven negativamente afectadas, ya que se produce la formación de carboaluminatos por reacción química entre el carbonato de bario y el C_3A del clínker. Esos carboaluminatos contribuyen a un incremento en las resistencias.

ii) El $BaCO_3$ manifiesta un efecto retardador en los tiempos de fraguado, tanto en presencia como en ausencia de yeso.

iii) El $BaCO_3$ reacciona con el yeso formando $BaSO_4$, sal de muy elevada estabilidad. La formación de esta sal de bario inhibe la formación de ettringita en las pastas.

iv) La presencia de $BaCO_3$ en cementos asegura que éstos no experimenten procesos expansivos cuando se encuentren en medios sulfáticos externos o incluso cuando la fuente de sulfatos sea interna, ya que el carbonato interactuará con dichos sulfatos formando $BaSO_4$ e impidiendo la formación de ettringita expansiva.

AGRADECIMIENTOS

Los autores, y particularmente el Profesor Dr. Gheorghe Dumitru en la Universidad "Constantin Brancusi" de la ciudad Targu Jiu, en Rumania, quisieran expresar su agradecimiento a la Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) del Ministerio de Educación y Ciencia de España como Organismo financiador debido al cual se ha realizado esta investigación, así como al C.S.I.C. y a la Dirección del I.E.T.C. C. por la confianza depositada.

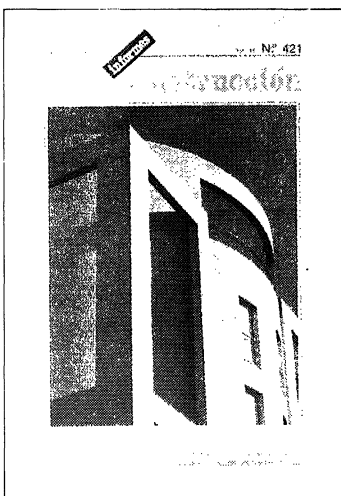
BIBLIOGRAFÍA

- (1) G. DUMITRU, T. VÁZQUEZ, F. PUERTAS, M^a. T. BLANCO VARELA: 10th Intern. Congr. of the Chem. of Cem. (Gothenburg), Vol3, 5pp (1997).
- (2) S. RAMACHANDRAN: 8th Intern. Congr. of the Chem. of Cem. (Rio de Janeiro), Vol6, pp. 178-182. (1986).
- (3) J. BENSTED: Word Cement Technology, 14, No. 10, pp. 395-406 (1980).
- (4) C. VERNET: 8th Intern. Congr. of the Chem. of Cem. (Rio de Janeiro), Vol.3, pp. 70-74 (1986).
- (5) Norma UNE 80-102-88 (1988).
- (6) Instrucción para recepción de cementos RC 97. Ministerio de Fomento. España (1997).
- (7) J. SOROKA, N. STERN: Cement and Concrete Research, Vol.3, pp. 367-376 (1976).

* * *

Publicación del Instituto Eduardo Torroja - CSIC

Número monográfico de INFORMES

	<p>La fábrica armada (n.º 421)</p> <ul style="list-style-type: none">— La arquitectura de ladrillos del siglo XIX: racionalidad y modernidad.— Razón y ser de la fábrica armada.— El desarrollo de armaduras para tendeles a lo largo de dos décadas.— Avances en la construcción de obras de fábrica.— La postura holandesa frente al control de la fisuración.— Arquitectura e investigación con fábrica armada.— Cálculo de la fábrica armada.— Cálculo de estructuras de fábrica armada contra el seísmo.— La armadura tridimensional para la fábrica armada.— Las bóvedas de la Atlántida.
---	---