

Recomendación sobre método de estimación del grado de la hidratación del cemento Portland y del contenido de Ca(OH)_2 en función del tiempo

Recomendaciones Técnicas

José Iván Escalante García

<https://doi.org/10.21041/AlconpatInternacional/RecTec/2020-08-hidrataciondecementoportland>



ALCONPAT Internacional

Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y
Recuperación de la Construcción



Editores

Pedro Garcés Terradillos

Director de Recomendaciones Técnicas
Universidad de Alicante, España

Jorge Alberto Briceño Mena

Subdirector de Recomendaciones Técnicas
Cinvestav del IPN, Unidad Mérida, México

Recomendación sobre método de estimación del grado de la hidratación del cemento Portland y del contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en función del tiempo

DOI: <https://doi.org/10.21041/AlconpatInternacional/RecTec/2020-08-hidrataciondecementoportland>

Recomendação sobre o método de estimativa do grau de hidratação do cimento Portland e do conteúdo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na função do tempo

Recommendation on the method for estimating the degree of hydration of Portland cement and the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as a function of time

José Iván Escalante García

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del
Instituto Politécnico Nacional Unidad Saltillo,
Saltillo, Coahuila de Zaragoza, México.

Recomendación Técnica No. 8

MÉTODO DE ESTIMACIÓN DEL GRADO DE LA HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PÓRTLAND Y DEL CONTENIDO DE $\text{Ca}(\text{OH})_2$ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

OBJETIVO

Esta Recomendación Técnica tiene como objeto describir el método de estimación del grado de hidratación del cemento Portland de forma indirecta, mediante la medición de las pérdidas de agua no evaporable o mediante la medición de la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en la mezcla. La norma no aplica para cementos con sustituciones parciales de materiales cementosos suplementarios reactivos, como las puzolanas o escorias metalúrgicas.

1. RESUMEN Y PRINCIPIOS DEL MÉTODO

Este método para la estimación del grado de hidratación del cemento portland en función del tiempo aplica para pastas de cemento Pórtland puro y se basa en el uso del análisis térmico por dos rutas experimentales, el termogravimétrico y la calcinación. El método representa una alternativa más sencilla en comparación con los métodos por difracción de rayos X que requieren el uso de estándares internos, operaciones complejas como el tratamiento matemático por mínimos cuadrados o el uso del método de Rietveld, así como de un equipo sofisticado.

La nomenclatura usada en el documento incluye: C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, $\hat{\text{S}}$ =SO₃, H=H₂O.

El cemento Pórtland se constituye de varias fases anhidras principales, tales como C₃S

(alita), C₂S (belita), C₃A, C₄AF y $\text{C}\hat{\text{S}}\cdot x\text{H}$ (sulfato de calcio en alguna forma de hidratación). Dichas fases reaccionan con el agua formando productos de hidratación. Los silicatos de calcio forman compuestos de silicatos de calcio hidratados (C-S-H) con estequiometría CaO/SiO₂ variable; dicha estequiometría rige la cantidad de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) formada. Los aluminatos y ferroatluminatos de calcio forman con el yeso compuestos como monosulfato de aluminato de calcio (C₃A· $\text{C}\hat{\text{S}}$ ·11H₂O o AFm) y ettringita (C₃A·3 $\text{C}\hat{\text{S}}$ ·32H₂O o AFt). En una pasta de cemento Pórtland hidratada, existe agua libre (agua evaporable) y Agua No Evaporable; la segunda es la que está ligada a los productos de reacción antes referidos y puede ser extraída mediante descomposición por calentamiento.

2. ALCANCE

Esta norma tiene como objeto describir el método de estimación del grado de hidratación del cemento Pórtland de forma indirecta, mediante la medición de las pérdidas de agua no evaporable o mediante la medición de la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en la mezcla. La

Recomendación Técnica no aplica para cementos con sustituciones parciales de materiales cementosos suplementarios reactivos, como las puzolanas o escorias metalúrgicas.

Los métodos de esta norma se basan en las siguientes suposiciones ^[1,2,3,4]

- a) Un cemento Pórtland completamente hidratado contiene hasta un 23% de agua no evaporable, acorde con la literatura
- b) Un cemento Pórtland completamente hidratado puede formar entre 15y 20% en peso de Ca(OH)_2 ; este rango es variable dependiendo de la composición química del C-S-H formado.
- c) Hay una correlación lineal entre las cantidades de agua no evaporable y Ca(OH)_2
- d) Pérdidas en peso mayores que 3% a temperaturas mayores que 600°C indican carbonatación de la muestra o que había caliza en el cemento Pórtland.
- e) Las pérdidas de peso medidas por termogravimetría en el rango de 120°C a 900°C representan el Agua No evaporable excepto en el caso de presencia de caliza en el cemento o la ocurrencia de fenómenos de carbonatación
- f) Las pérdidas de peso medidas por termogravimetría en el rango 450°C a 550°C representan el agua liberada por descomposición del Ca(OH)_2

3. DEFINICIONES Y APARATOS NECESARIOS

3.1. Agua No evaporable

Es el agua químicamente ligada en los productos de hidratación del cemento Pórtland.

3.2. Agua Evaporable

Es el agua libre remanente en una pasta de cemento Pórtland.

3.3. Balanza analítica

Dispositivo de pesaje con capacidad de al menos 200g y precisión de 0.0001 gramos.

3.4. Crisol de calentamiento

Contenedor porta muestras, capaz de resistir hasta 1000°C , puede ser de porcelana, alúmina, etc.

3.5. Equipo de análisis termogravimétrico

Sistema experimental compuesto de un horno en el cual se introduce una balanza de alta precisión, para seguir los cambios de peso de una muestra en función de la temperatura. La capacidad de la balanza deberá ser de al menos 20mg.

3.6. Fases hidratadas

Son los productos de las reacciones de hidratación, entre los que se encuentran los silicatos de calcio hidratados (C-S-H), monosulfato de aluminato de calcio ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{C}\hat{\text{S}}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ o AFm), ettringita ($\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{C}\hat{\text{S}}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ o AFt), Portlandita (Ca(OH)_2).

3.7. Horno Mufla

Dispositivo de calentamiento que consiste de una cámara para calentar muestras mediante el uso de resistencias eléctricas. El dispositivo deberá ser capaz de operar hasta 1000°C.

3.8. Medio de molienda

Dispositivo de mortero y pistilo de algún material que resista la abrasión al moler muestras de cemento Pórtland hidratado; puede ser ágata, acero, zirconia, etc. El dispositivo puede ser manual o motorizado, pudiendo incluir el uso de molinos de alta energía como los del tipo planetario.

3.8. Reacciones de hidratación

Son las reacciones que ocurren al contacto de las fases del cemento Pórtland con el agua. En las primeras 48 horas ocurren por mecanismos de disolución-precipitación y posteriormente por difusión en estado sólido.

4. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO OPERATORIO

La utilidad del método radica en su aplicación a muestras de cemento Pórtland hidratadas por varios tiempos de curado. El siguiente método deberá aplicarse para cada muestra de cada fecha de curado

4.1. Muestreo

Se deberá obtener una muestra representativa de la pasta de cemento Pórtland hidratado de al menos 50 gramos, por ejemplo, se pueden seleccionar trozos de pastas de probetas que hayan sido ensayadas mecánicamente.

La muestra deberá procesarse usando un Medio de Trituración manual o mecánico para pasar por

una malla con apertura de hasta 2mm; la muestra puede contener diversos tamaños de partícula, desde polvos finos hasta 2mm.

Este proceso deberá ser realizado buscando el mínimo tiempo de exposición de la muestra de cemento Pórtland hidratado al CO₂ atmosférico, para evitar la carbonatación.

4.2. Congelamiento de las reacciones de hidratación

Es indispensable detener o congelar el avance de las reacciones de hidratación en la muestra a analizar. Para esto, la muestra triturada se puede procesar de 2 formas descritas a continuación.

estufa de vacío; se aplica el vacío mediante una bomba por al menos 24 horas. Este procedimiento permite la evaporación del agua a temperaturas de al menos 20°C, sin alterar el grado de hidratación.

4.2.1 Inmersión en solvente y secado al vacío.

La muestra de cemento Pórtland hidratado de al menos 50 gramos, se introduce en un vial de plástico y se inunda con metanol o acetona y se deja por 24 horas en el vial cerrado. Posteriormente se descarta el líquido y los sólidos se pasan a un desecador de vacío o en una

4.2.2 Secado al vacío.

La muestra de cemento Pórtland hidratado de al menos 50 gramos se transfiere a un desecador de vacío o en una estufa de vacío; se aplica el vacío mediante una bomba por al menos 24 horas. Este procedimiento permite la evaporación del agua a temperaturas de al menos 20°C, sin alterar el grado de hidratación.

No se recomienda el secado directo de las muestras de cemento Pórtland hidratado a presión atmosférica a 100°C porque durante el tiempo de secado se aceleran notablemente las reacciones de hidratación y se altera el estado de hidratación original.

4.2.3 Molienda de la muestra.

La muestra triturada seca de cemento Pórtland hidratada se deberá moler usando el Medio de

Molienda descrito anteriormente, para pasar toda la muestra por una malla de apertura de máximo 0.150 mm. Para esto se hace pasar la muestra por la malla, los retenidos se muelen y se repite esto hasta pasar toda la muestra en el menor tiempo posible.

El procedimiento deberá realizarse en el menor tiempo posible para evitar la carbonatación de la muestra.

5. CÁLCULOS Y TIPOS DE RESULTADOS DE LA NORMA

5.1. Estimación del grado de hidratación por medición del Agua No Evaporable por calcinación

1. Para pruebas realizadas usando un Horno Mufla se recomienda realizar esta prueba por triplicado simultáneamente. Todos los pesos de este procedimiento deberán registrarse en una balanza analítica, registrando datos con precisión de 0.0001 gramos.
2. Se toma y se anota el peso de un crisol previamente calcinado a 1000°C para la prueba. Se agrega al menos 1 gramo de la muestra de cemento Pórtland ya seca, esta puede ser triturada o molida. Se registra el peso del crisol y de la muestra.
3. Los crisoles se llevan inmediatamente al horno mufla y se someten a calentamiento hasta 1000°C y se dejan a esta temperatura por 15 minutos.
4. Las muestras en los crisoles se dejan enfriar en el horno hasta unos 300°C y luego se extraen para terminar el enfriamiento preferiblemente en un desecador para evitar la absorción de humedad.
5. Los crisoles se pesan nuevamente a la salida del horno.

6. El agua no evaporable se calcula con la ecuación 1

$$\%ANE = \frac{P1-P2}{P2} 100 \quad E. 1$$

Donde ANE=Agua no evaporable, P1=peso inicial de la muestra, P2=peso de la muestra después de la calcinación a 1000°C

7. El porcentaje de hidratación (PDH) se estima con la ecuación 2

$$PDH = \frac{\%ANE}{23} 100 \quad E. 2$$

Donde: PDH= porcentaje de hidratación, 23 es la consideración de que una pasta de cemento completamente hidratada tiene 23% de agua no evaporable referida al peso calcinado.

8. El Porcentaje de hidratación se reporta con 1 decimal de precisión.

5.2. Estimación del grado de hidratación por medición del agua no evaporable y concentración de Ca(OH)_2 por análisis térmico

1. Todos los pesos de este procedimiento deberán registrarse en una balanza analítica, registrando datos con precisión de 0.0001 gramos.
2. Se toma el crisol de la balanza del equipo de termogravimetría (o termobalanza) y se anota el peso. Dependiendo de la capacidad de la balanza, el tamaño de la muestra deberá ser preferiblemente de 20-30mg de la muestra de cemento Pórtland ya seca y molida. Se pueden usar tamaños de muestra más grande, pero esto puede modificar las características de la curva de pérdida en peso como la del ejemplo de la Figura 1.
3. Con el crisol en el horno del equipo de termogravimetría, se procede a la rampa de calentamiento, usando una velocidad de 10-20°C por minuto hasta alcanzar los 900-1000°C, preferiblemente en una atmósfera inerte. Las velocidades de calentamiento mayores alteran las características de la curva de pérdida en peso como la del ejemplo de la Figura 1.
4. Se registran los datos de evolución de peso en función de la temperatura, ya sea en forma de un graficador con pluma o en formato digital para procesarlas gráficamente. Se deberá registrar el peso final de la muestra.
5. Posteriormente, con los datos de peso vs temperatura en formato de tabla de dos columnas X y Y, se elabora una gráfica como la de la Figura 1.
6. Los datos registrados deben manejarse como porcentaje en peso normalizados con respecto al peso final de la muestra calcinada en la termobalanza. Por ejemplo, si el peso inicial de la muestra fue de 30mg y el peso final fue 24mg, los pesos registrados por la termobalanza deberán calcularse como porcentajes de los 24mg.
7. Para el cálculo de la cantidad de Ca(OH)_2 se usa la ecuación 3

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = \frac{\text{PCH2} - \text{PCH1}}{22.94} 100 \quad \text{E. 3}$$

Donde: PCH1 y PCH2 son los % en peso extraídos del ejemplo de la Figura 1, originados de la descomposición del Ca(OH)_2 durante el calentamiento. Ver detalle para el cálculo gráfico en la Figura 2. El factor 22.94 es porque la descomposición de 100% de Ca(OH)_2 resulta en la pérdida de 22.94% de agua

8. Para el cálculo de la cantidad de Agua No Evaporable (ANE) se usa la ecuación 4

$$\% \text{ANE} = \text{PANE2} - \text{PANE1} \quad \text{E. 4}$$

Donde: PANE1 y PANE2 son los % en peso extraídos del termograma de ejemplo de la Figura 1

9. Para el cálculo del Porcentaje de Hidratación se usa la ecuación 5

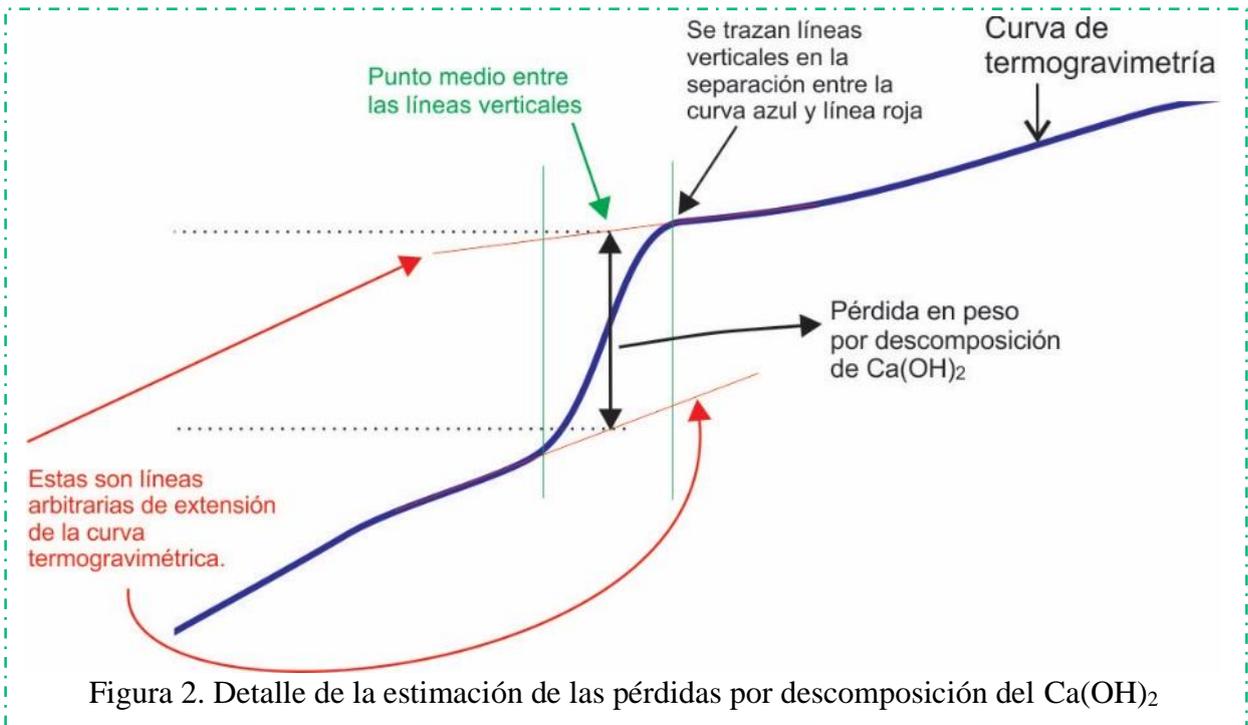
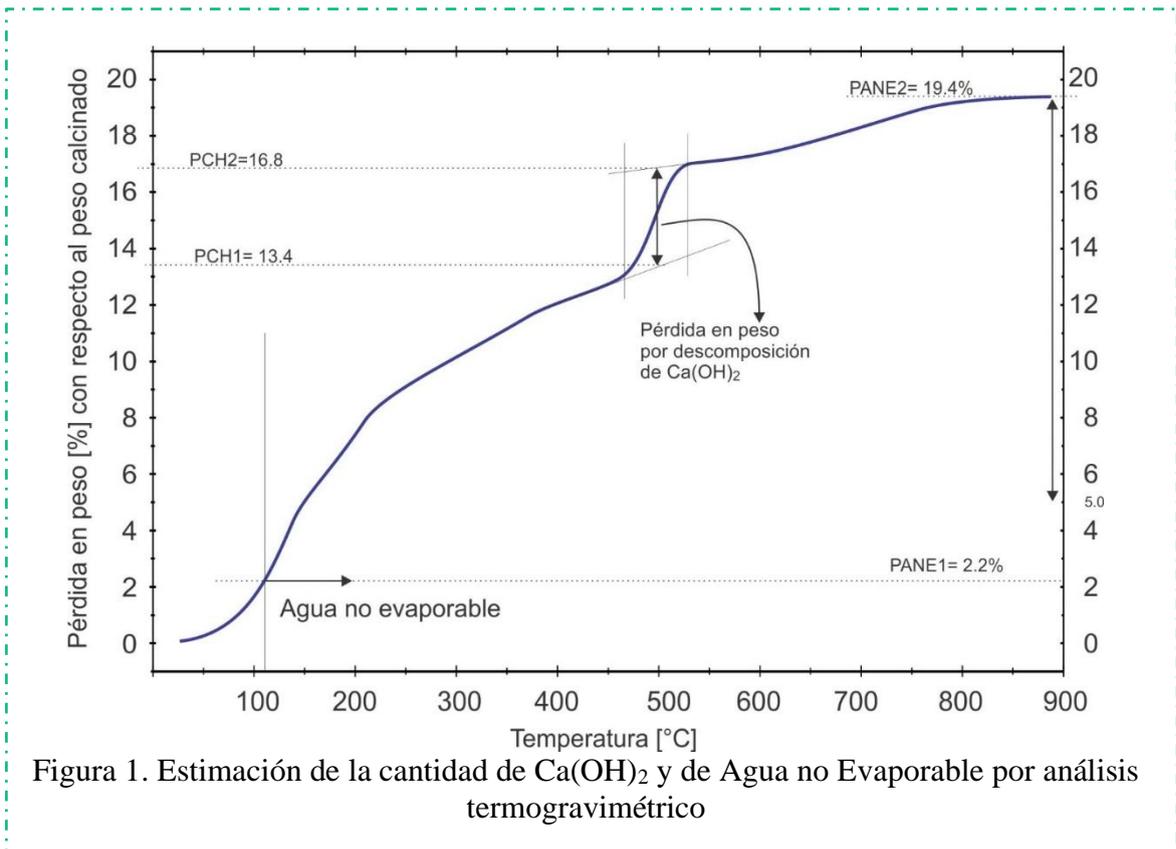
$$\text{PDH} = \frac{\% \text{ANE}}{20} 100 \quad \text{E. 5}$$

Donde: PDH= porcentaje de hidratación, PANE1 y PANE2 son los % en peso extraídos del ejemplo de la Figura 1,

10. Con el $\% \text{Ca(OH)}_2$ calculado se puede hacer una estimación del PDH, usando la ecuación 6. Con este cálculo se puede incurrir en error dado que se asume que un cemento Pórtland totalmente hidratado puede formar hasta 20% de Ca(OH)_2 , lo cual es variable en función de la presencia de materiales cementicios suplementarios.

$$\text{PDH}' = \frac{\% \text{Ca(OH)}_2}{20} 100 \quad \text{E. 6}$$

Donde: PDH'= porcentaje de hidratación estimado por $\% \text{Ca(OH)}_2$. El factor 20 es bajo la suposición de la hidratación total de un cemento Pórtland forma hasta 20% Ca(OH)_2



LIMITACIONES: Cuando se dejan las muestras de cemento portland hidratado trituradas o molidas expuestas al CO_2 atmosférico, puede ocurrir carbonatación de los productos de hidratación. Esto puede inducir errores de dimensión desconocida, dado que se incrementa la masa perdida durante la calcinación, dicha masa sería por pérdidas de CO_2 y no de pérdidas

de netamente de agua. La carbonatación afecta las mediciones de Agua No evaporable y las de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ya que el C-S-H y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ son de las fases principales más propensas a carbonatarse. Adicionalmente, las muestras molidas deben mantenerse en ambientes secos, ya que la absorción de humedad puede alterar los resultados.

Ejemplo

Cálculos para el ejemplo de la Figura 1

$$\%ANE = 19.4\% - 2.2\% = 17.2\%$$

$$PDH = \frac{17.2}{23} 100 = 74.8\%$$

$$\%Ca(OH)_2 = \frac{16.8-13.4}{22.94} 100 = 14.8\%$$

$$PDH' = \frac{14.8}{20} 100 = 74.1\%$$

6. BIBLIOGRAFÍA

1. J.I. Escalante-Garcia, Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures, Cement and Concrete Research 33 (2003) 1883-1888
- I. Soroka, Portland Cement Paste and Concrete, Macmillan, 1979.
2. K.O. Kjellsen, R.J. Detwiler, O.E. Gjorv, Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures, Cem. Concr. Res. 21 (1991) 179– 189.
3. HFW Taylor, Cement Chemistry , Thomas Telford 1997