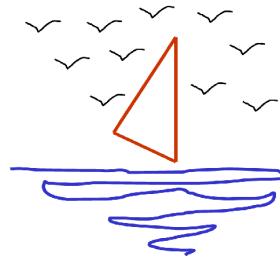


Presentaciones adaptadas al texto del libro:
“Temas de química (II) para alumnos de ITOP e ICCP”

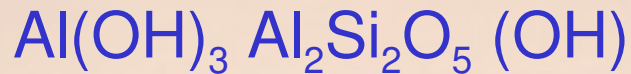
Tema 15.- Durabilidad del Cemento de Aluminato de Calcio



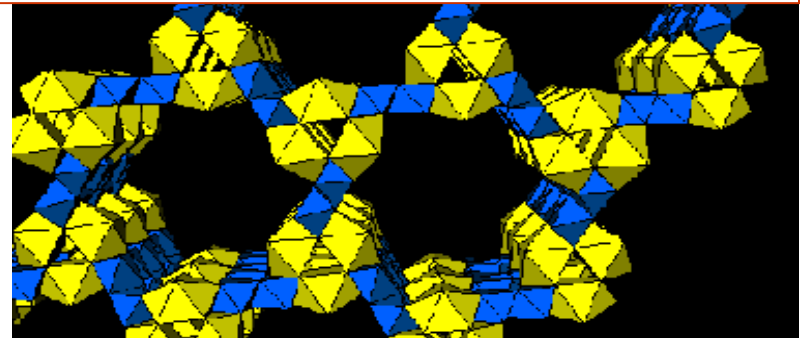
ROCÍO LAPUENTE ARAGÓ
Departamento de Ingeniería de la Construcción
 UNIVERSIDAD DE ALICANTE

1.- NATURALEZA

El cemento de aluminato de calcio es un conglomerante hidráulico obtenido por calcinación hasta su fusión y molienda, de una mezcla de piedra caliza y bauxita pulverizadas.



Bauxita



debe tener mas del 36%
de alúmina (Al_2O_3) y
menos del 20% de oxido
férico (Fe_2O_3)



2.- CARACTERISTICAS

Rápido endurecimiento

resistencia mecánica
hormigones al cabo de
pocas horas



hormigones de cemento
Portland con 28 días

Ideal para prefabricación o fabricación
de elementos con necesidad de una
rápida respuesta en uso

Ej: aeropuertos o para el taponamiento
de vías de agua.



Otras ventajas notables de este cemento son:

Reacción de hidratación es fuertemente exotérmica

Se puede hormigonar a bajas temperaturas



Inconveniente en determinados climas



favorece la “conversión” o degradación de las fases hexagonales del cemento ...



- Posee propiedades refractarias que permiten su empleo en aquellas construcciones que deban resistir altas temperaturas (1200-1500°C).



Resisten notablemente

- la acción del agua de mar
- aguas sulfatadas
- la acción de disoluciones magnésicas y ácidas

~~el hormigón de Portland resulta mucho más vulnerable.~~

Su resistencia es muy débil

a la acción de los álcalis

los aluminatos
(constituyentes esenciales del cemento de Aluminato de Calcio)
sufren la llamada
“hidrólisis alcalina”...



3.-BREVE RESUMEN HISTÓRICO

VICAT (1848). Enuncia la condición química para la obtención de un cemento de alta resistencia mecánica inicial y buen comportamiento ante la presencia del gran enemigo de la durabilidad de los cementos Portland: los sulfatos.



JULES BIED (investigador de la firma francesa J & A. Pavin de Lafarge), alumno de Le Chatelier

Patentes nº 320290 y 391454 (1908) que amparan la fabricación de un cemento a base de aluminato de calcio.

CONWELL Y SPACKMANN (USA) realizaron otros trabajos en el mismo período de tiempo, que dieron como fruto la producción de aluminatos a escala industrial, para utilizarlos como aditivos al cemento natural para acelerar el endurecimiento y mejorar sus resistencias mecánicas.

Fabricación a escala industrial en Teil (Francia) en 1908.
En España, Inglaterra e Italia
(con licencia Lafarge) en 1926 y 1928.



4.- COMPOSICIÓN QUÍMICA

Cemento de Aluminato de Calcio



Cemento Portland

La diferencia fundamental : Al_2O_3 y SiO_2

Composición Química	Cemento Portland (%)	Cemento Aluminato de Calcio (%)	Cemento Aluminoso * Español (%)
SiO_2	18-25	5-15	3,85
Al_2O_3	4-6	30-50	37,18
Fe_2O_3	2-4	5-15	16,95
TiO_2	--	1,5-2,5	1,7
CaO	55-70	35-45	38,15
MgO	1-5	0,5-1,5	0,36
SO_3	1-3	0-1,2	0,00



Módulos:	Cemento Portland (%)	Cemento Aluminato de Calcio (%)	Cemento Aluminoso * Español (%)
Módulo Hidráulico =			
Módulo Silícico=			
Módulo de Resistencia=			



Compuestos mineralógicos.

Constituyente Esencial

aluminato monocálcico,
CA, $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$

75-80% de material anhidro.

Otros componentes secundarios, menos significativos son:

- Silicato bicálcico, β ($\beta - \text{C}_2\text{S}$) (10-15%)
- Brownmillerita, $\text{Ca}_2 (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$
- Bialuminato cálcico $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2)
- Gehlenita (si la atmósfera es no reductora) $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{C}_2 \text{AS}$):
 - (15-20%) \rightarrow % $\text{SiO}_2 > 5\%$
 - (2%) \rightarrow % $\text{SiO}_2 < 5\%$



5.- REACCIONES DE HIDRATACION

Principal constituyente hidráulico \longrightarrow (CA)

en contacto con el agua:

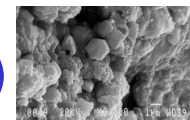
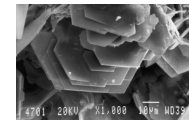


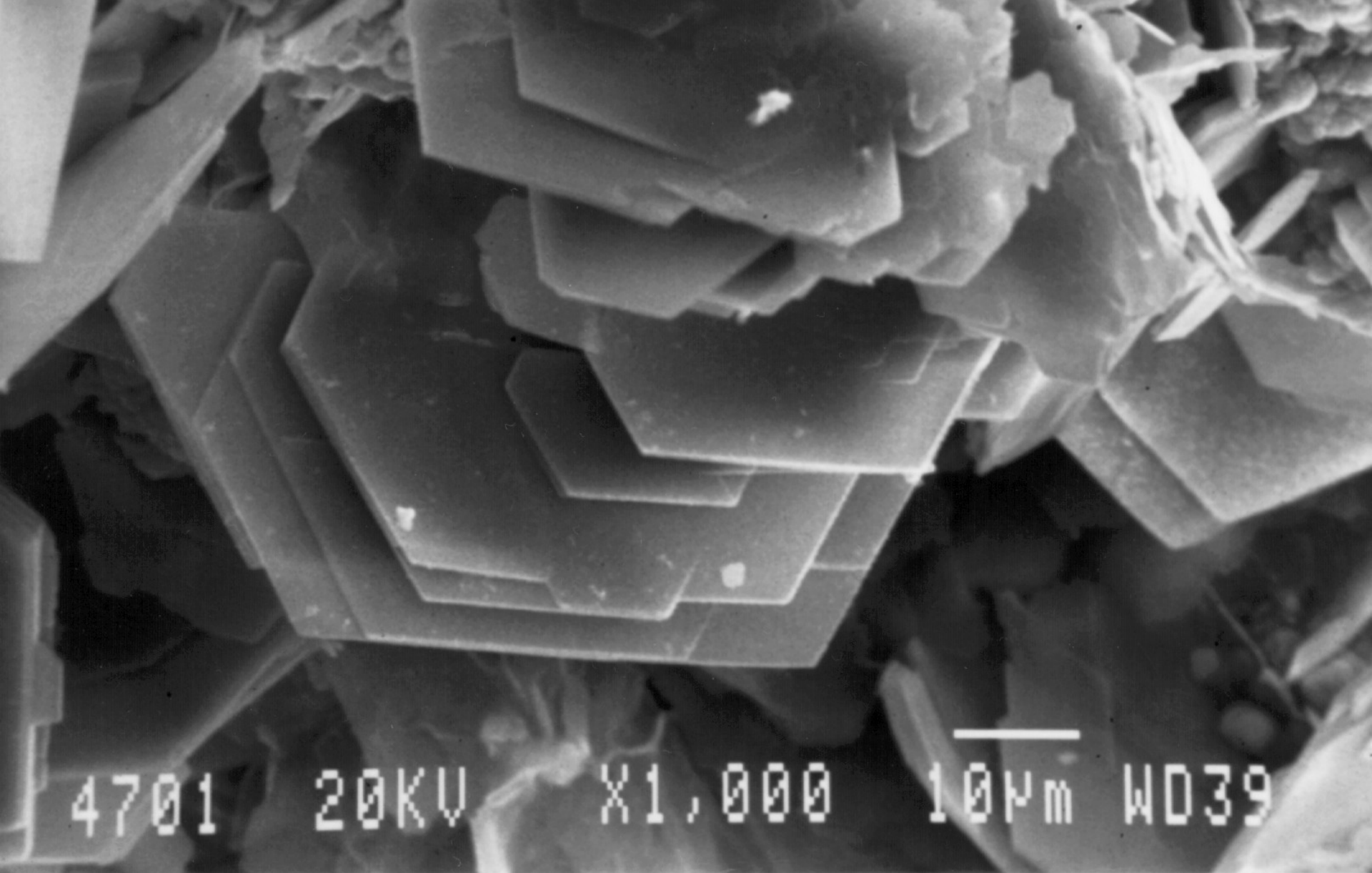
CAH_{10} = aluminato monocálcico hidratado (hexagonal)

C_2AH_8 = aluminato bicálcico hidratado (hexagonal)

C_3AH_6 = aluminato tricálcico hidratado (cúbica)

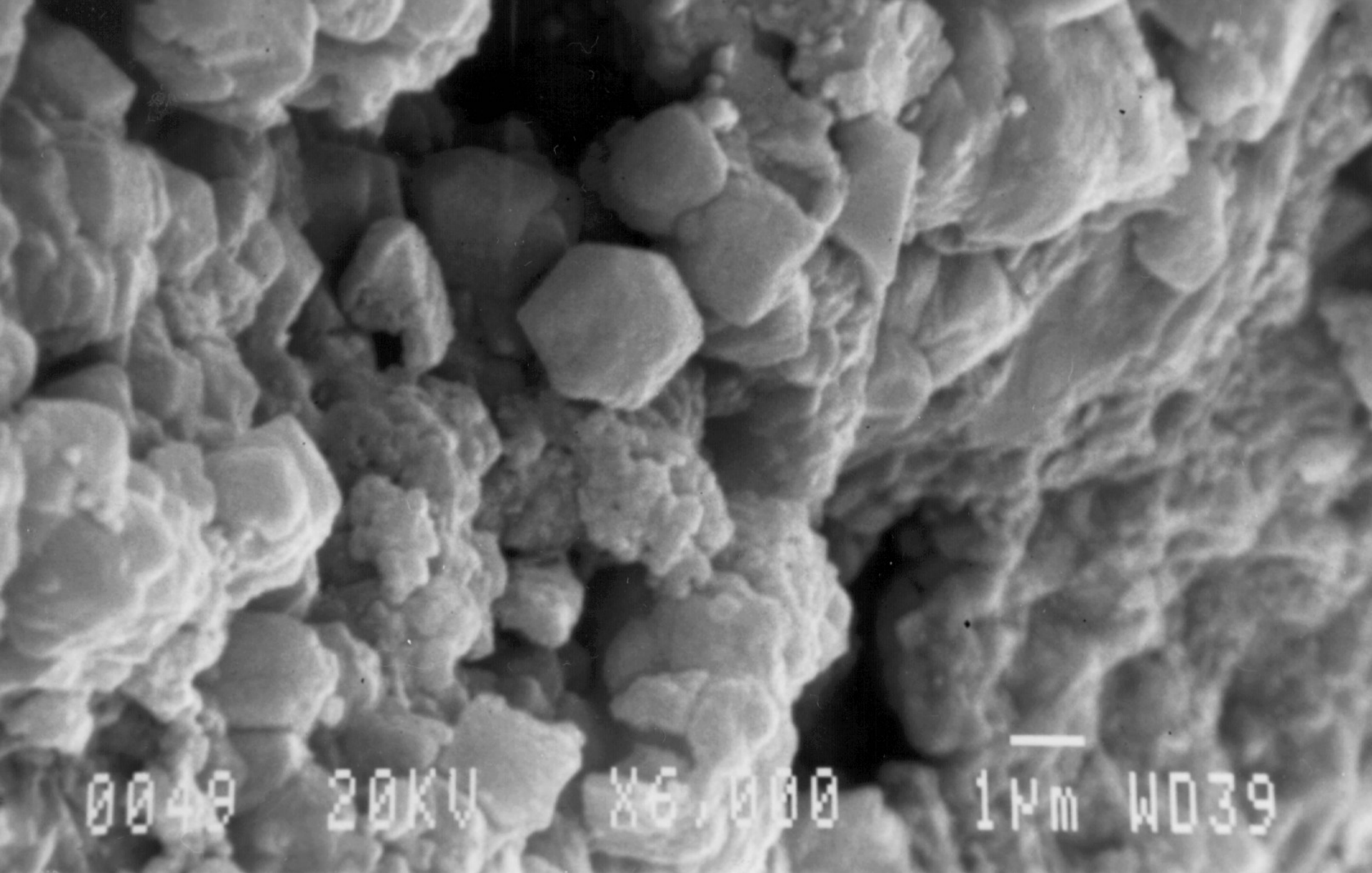
AH = hidróxido de aluminio





SEM foto de la fase hexagonal





SEM foto de la fase cúbica



La estabilidad frente a la temperatura es aproximadamente:

$CAH_{10} \rightarrow$ estable entre 0 y 20°C

$C_2AH_8 \rightarrow$ estable entre 20 y 30°C

$C_3AH_6 \rightarrow$ estable desde 30°C

(hexagonal)

(cúbica)

(CAH_{10} y C_2AH_8)

- carácter cementante

- proporción \rightarrow depende de la temperatura de reacción

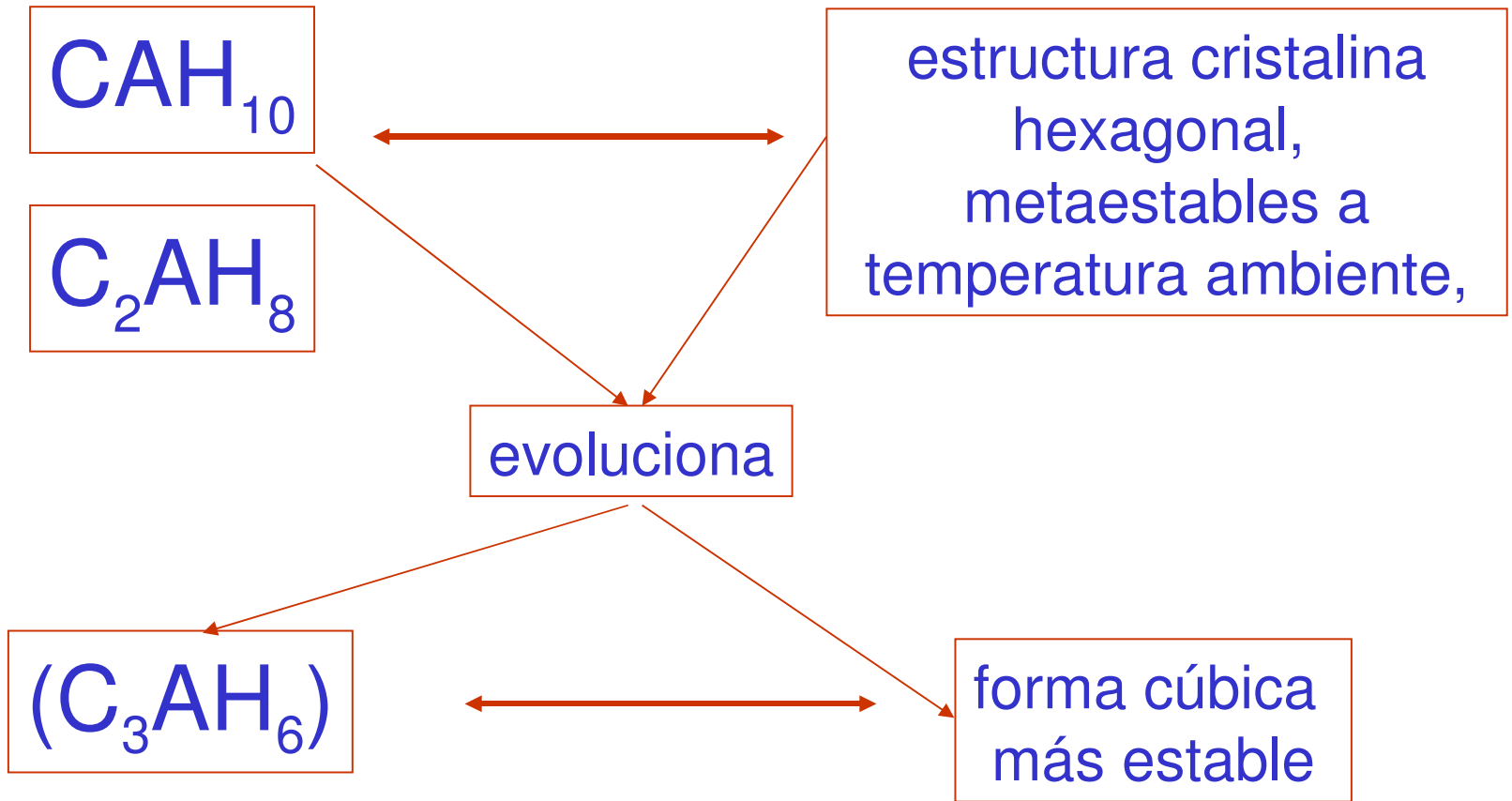
El hidróxido de aluminio AH

gel amorfo de alúmina

contribuye a la consolidación de la microestructura

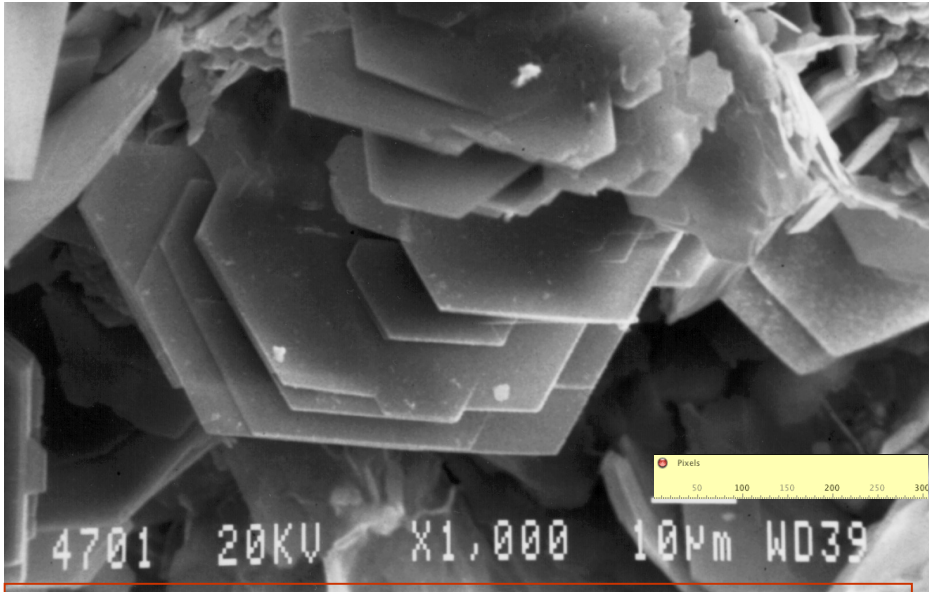
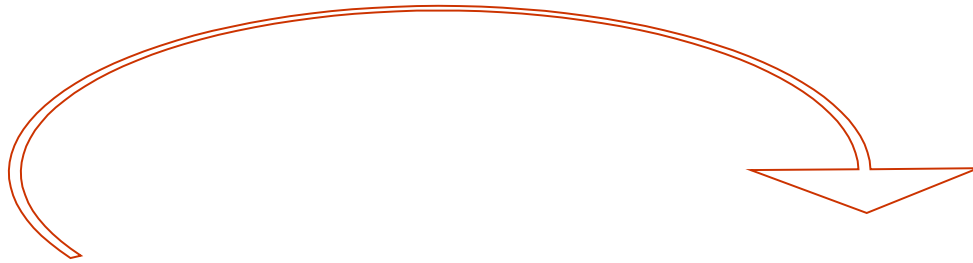
con el tiempo tiende a cristalizar en forma de gibbsita cristalina ($\gamma - AH_3$)



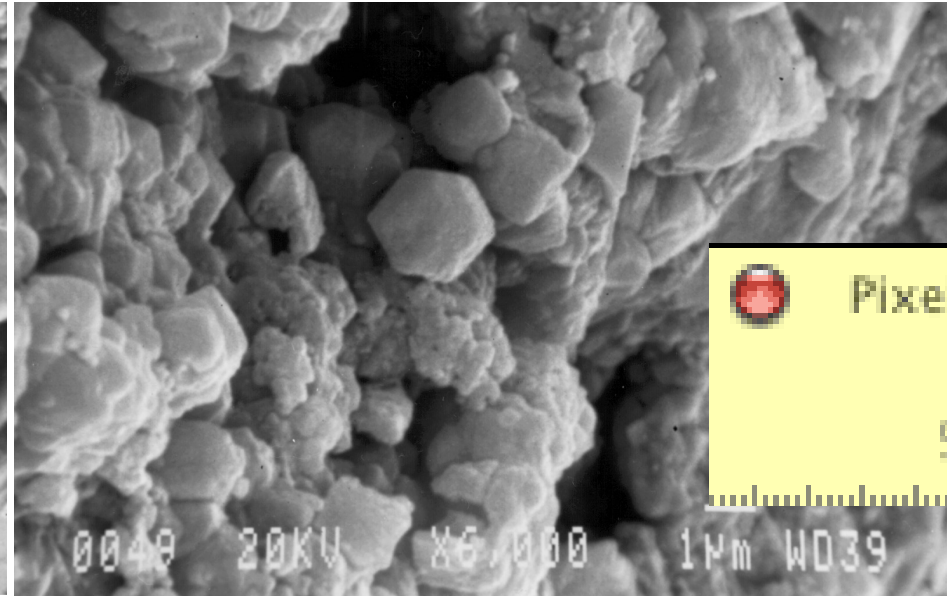


Esta transformación o “CONVERSION” es la principal causa de degradación del hormigón

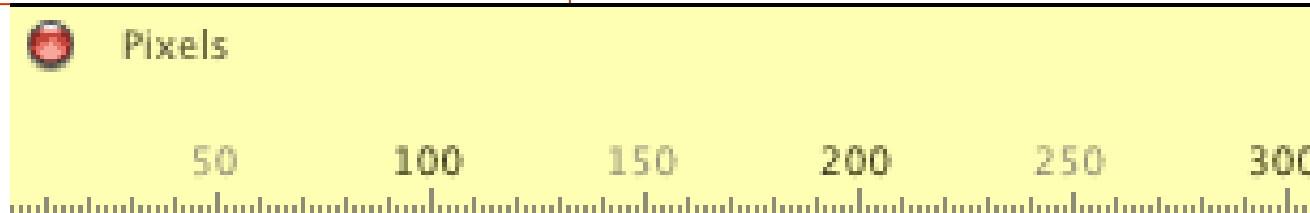


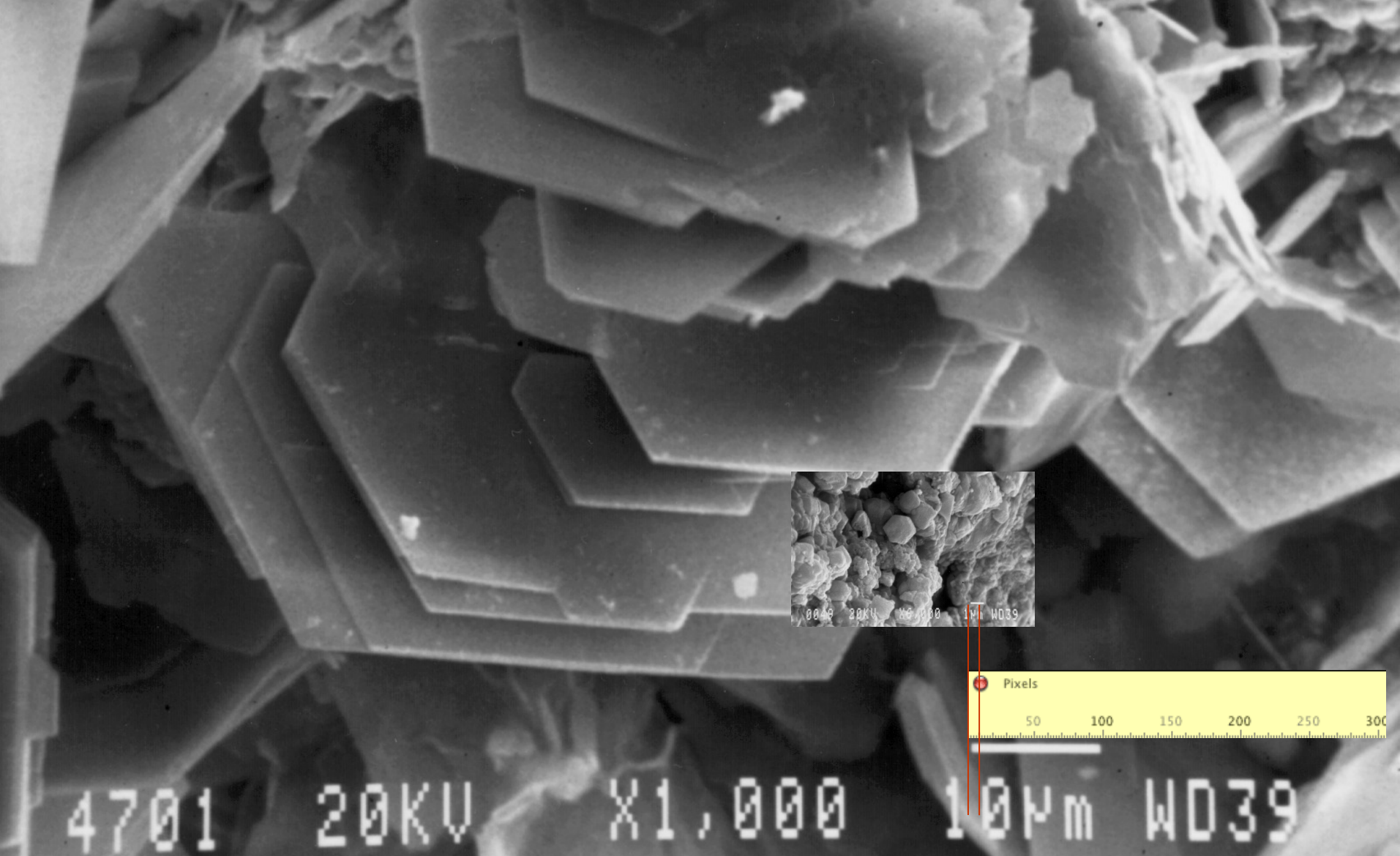


SEM foto de la fase hexagonal



SEM foto de la fase cúbica





Se ve claramente como la “CONVERSION” (cambio de estructura cristalina) es muy importante (la principal causa) en degradación del hormigón



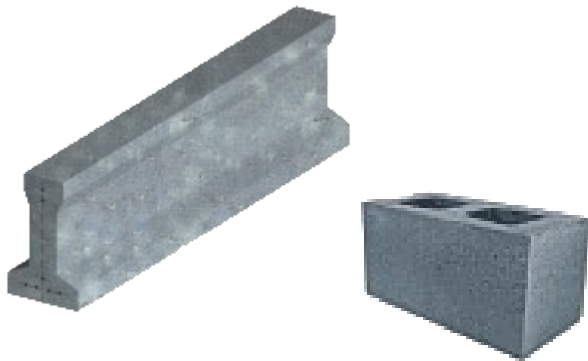
Influencia de la temperatura en la proporción y estabilidad de los componentes hidratados del cemento aluminoso:

Dado el elevado calor de hidratación
del cemento aluminoso

se pueden alcanzar temperaturas por encima de los 40°C

aún en climas fríos

dependiendo de la geometría y la masa de la pieza a fabricar



RECORDANDO..... El cemento portland

Reacción fundamental de hidratación corresponde a los silicatos bi y tricálcico.



siendo:

C_3S = silicato tricálcico.

CH = hidróxido cálcico o portlandita

CSH = gel de tobermorita

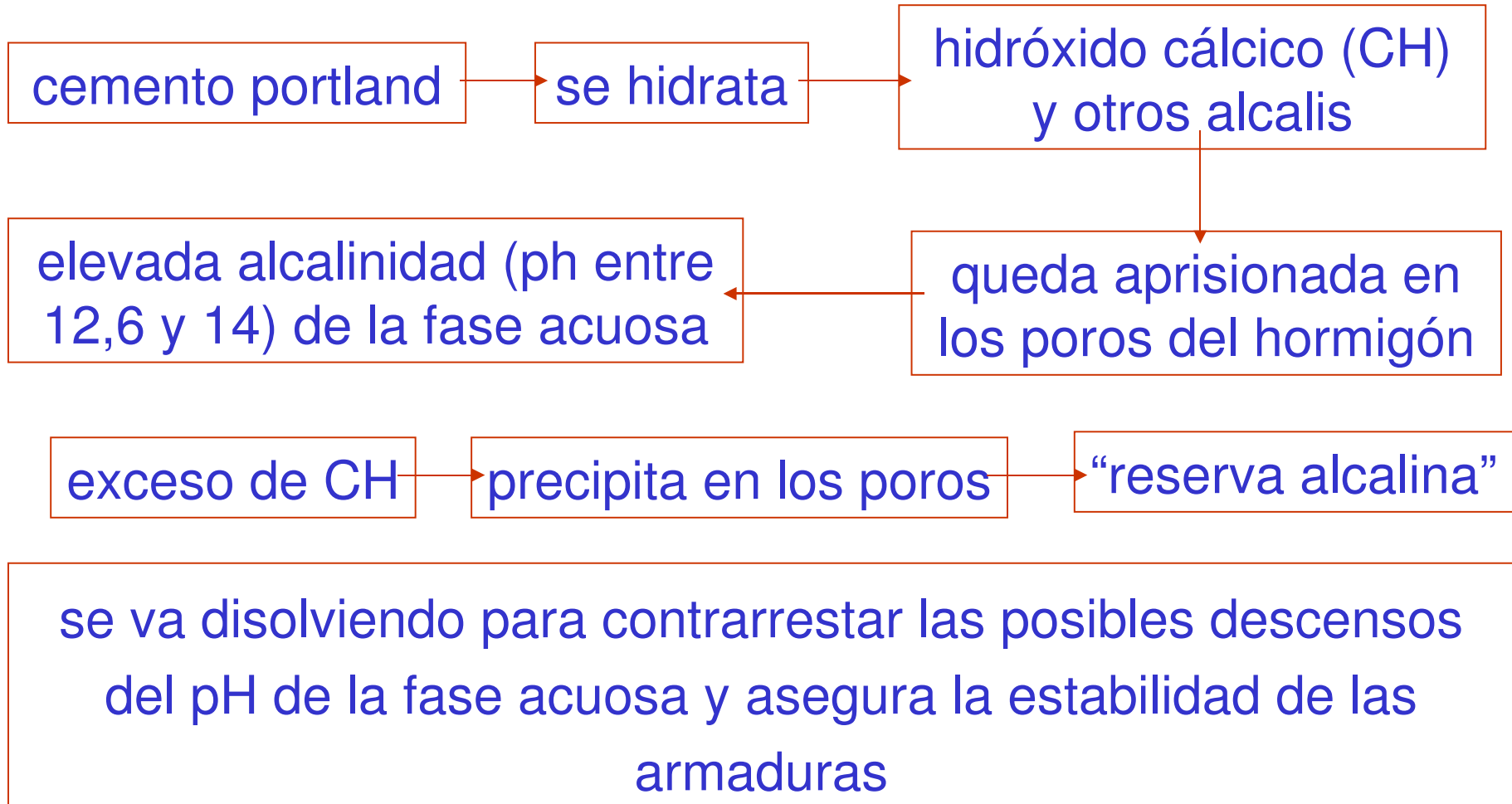
El producto hidratado
cementante

el silicato hidratado (CSH)

carácter amorfo y
composición variable con el
tiempo



6.- COMPOSICION DE LA FASE ACUOSA DE UN CEMENTO DE ALUMINATO DE CALCIO.



cemento de aluminato de calcio

no existe hidróxido cálcico
no hay silicatos que lo puedan liberar

La alcalinidad de la fase acuosa de estos hormigones

hidróxido de aluminio (AH) que se genera en la hidratación de los aluminatos

el exceso de AH (que también precipita en los poros)

aporta una elevada compacidad al conjunto

PERO.....su carácter alcalino es mucho más débil

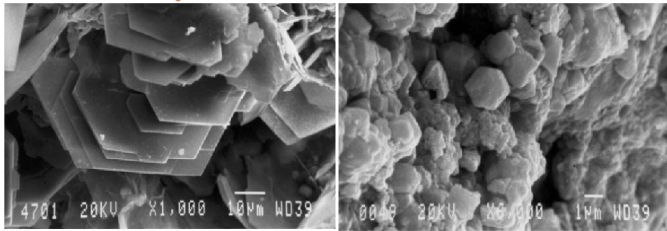
le hace mucho más resistente al ataque de aguas ácidas o sulfatadas

aporta menos estabilidad al acero de las armaduras, quedando menos protegidas contra agentes agresivos



ph de la fase acuosa de las pastas de cemento de aluminato de calcio ≈ 12

NO CAMBIA



por la conversión del
aluminato hexagonal en
cúbico

SI CAMBIA

(y muy notablemente)
cuando las fases cúbicas
se carbonatan

ph 7-8 como en todo
hormigón carbonatado



7.- CAUSAS Y EFECTOS DE LA CONVERSIÓN

A pesar de las cualidades, mencionadas, que presenta este tipo de cemento, su empleo en construcciones está severamente restringido debido fundamentalmente a la pérdida de resistencia que, con el tiempo, el material hidratado experimenta en ciertas condiciones medioambientales.

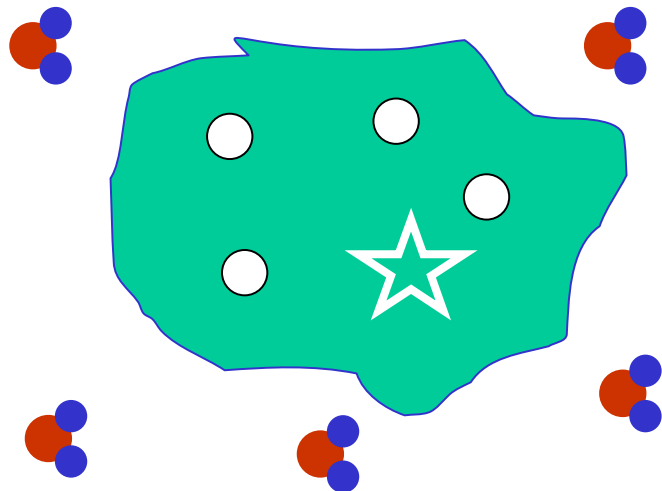


La pérdida de resistencia por la conversión de las fases hidratadas hexagonales en las cúbicas:



agua liberada

27% peso del CAH_{10} y
15% peso del C_2AH_8



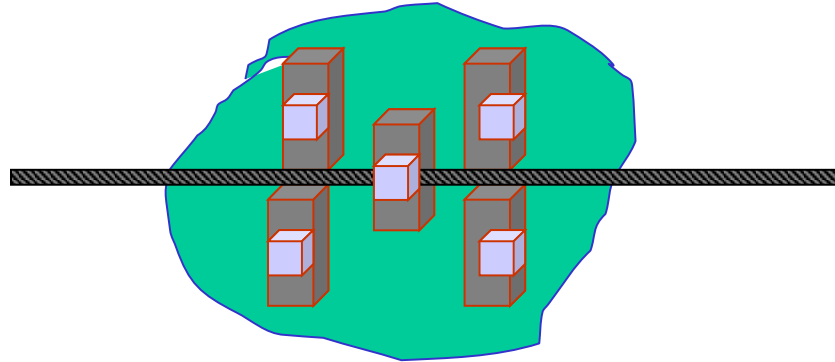
se incorpora a los
espacios disponibles
(poros)

o bien los crea



Y

se produce una contracción en volumen



que puede afectar a la adherencia acero-hormigón

Densidad de los hidratos hexagonales es de $2,5 \text{ gr/cm}^3$

Densidad de los hidratos cúbicos de 2 gr/cm^3

Pero...las dimensiones externas de la pieza de hormigón son prácticamente constantes.

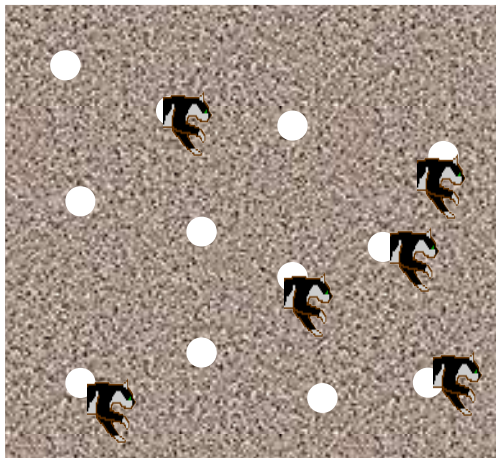




aumento de la porosidad

dramática

disminución de resistencia y
durabilidad del material



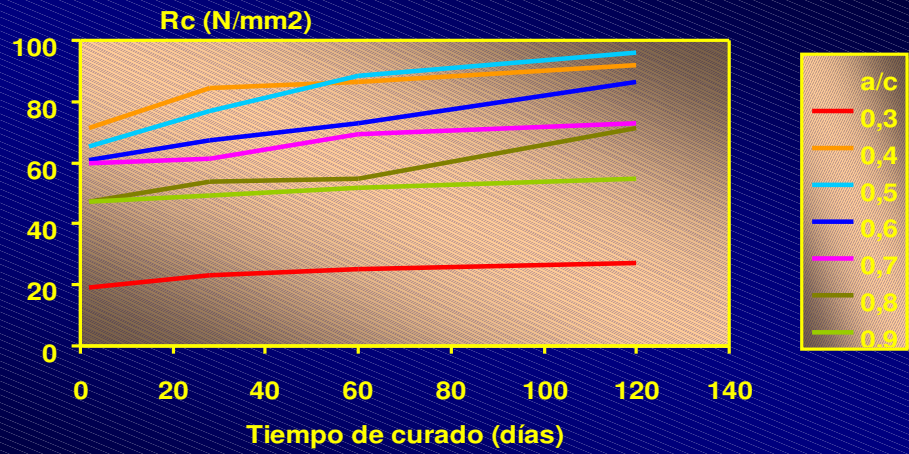
+ porosidad + penetración de agentes externos



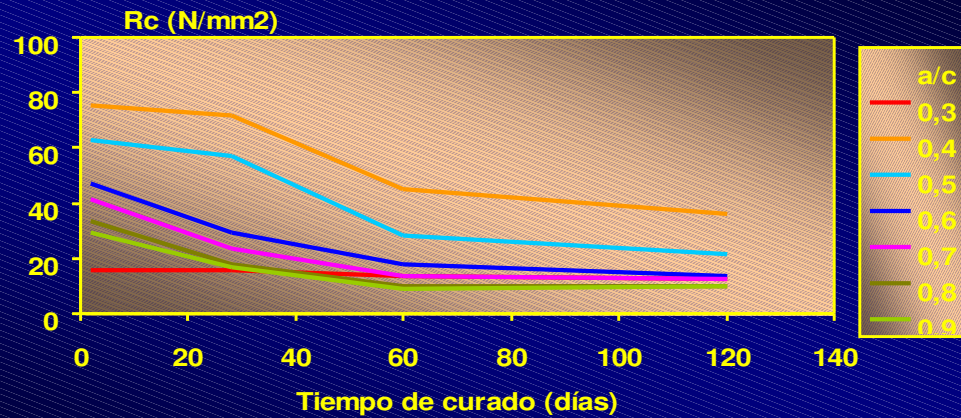
aparecen dos fenómenos nuevos

estos junto a la conversión constituyen lo que se ha dado por llamar “aluminosis”
poco acertadamente

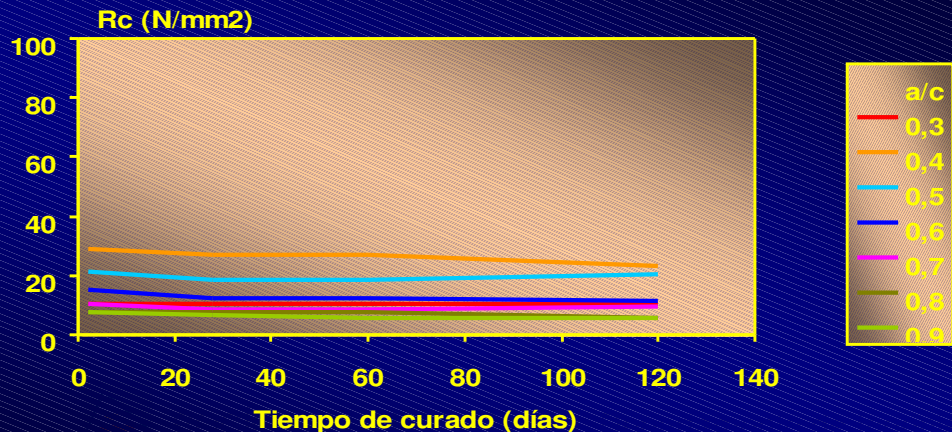




a: 5°C



b: 20°C



c: 60°C

8.- CARBONATACION DEL CEMENTO DE ALUMINATO DE CALCIO

aluminatos hexagonales



aluminatos cúbicos



No son estables

(frecuentemente olvidado)

aluminatos cúbicos

+

CO₂ at.

o

caliza (áridos finos)



CARBOALUMINATOS

producen

alúmina (Al₂O₃)

hidróxido de aluminio

y carbonato cálcico (calcita, aragonito y vaterita)



En definitiva...

Cemento de Aluminato de Calcio +
Humedad (H_2O) + Aire (CO_2)

No conglomerantes

Hidratado Hexagonal (CAH_{10})

Hidratado Cúbico C_3AH_6

(en presencia de CO_2 y/o CaCO_3 +
Calor)

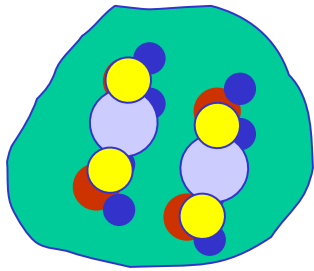
Carboaluminatos

$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3$

calcita, aragonito, vaterita



Reacciones de carbonatación → humedad
son inhibidas en ambiente muy seco



sustitución
de 2,4 ó 6 moléculas de agua
por 1, 2 ó 3 moléculas de CO₂

etapa final → formación de carbonato cálcico (aragonito)
fina y homogéneamente dispuesto en una matriz de alúmina anhidra

La carbonatación produce un incremento en las resistencias
mecánicas en relación a las que presentan los aluminatos
cúbicos.



la corrosión de las armaduras

provoca

de las fases sólidas

de la fase acuosa
encerrada en los poros

la carbonatación

produce finalmente los
daños de grietas

incluso el colapso
de la estructura

cuando la pérdida de sección de las armaduras alcanzar un
valor crítico.



COLAPSO DE ESTRUCTURAS



En el caso de regiones como Cataluña o Levante, los áridos son frecuentemente calizos, lo que agrega un factor más que facilita, la posterior carbonatación.



9.- HIDRÓLISIS ALCALI-CARBONICA DEL CEMENTO DE ALUMINATO DE CALCIO

Los carbonatos alcalinos :

reaccionan



aluminatos de calcio
hidratados

cemento
de aluminato de calcio

según las siguientes

reacciones:



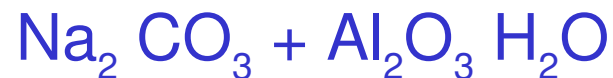
a) Hidrólisis alcalina de los aluminatos de calcio hidratados:



(*) soluble y por tanto no conglomerante.



b) Regeneración del carbonato alcalino al penetrar superficialmente CO_2 atmosférico en la pieza del hormigón:



c) Sumando a) y b)

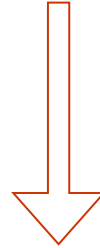




En este fenómeno

CAH cementante

desapareciendo con
ello la cohesión y
tenacidad del
hormigón



transforma en
calcita y alumina

carbonato actúa
como
catalizador

Las sales sódicas y potásicas pueden provenir de muchas
fuentes

aguas de
amasado

impurezas de
los áridos

nieblas
marinas

.... y manifestarse su acción al cabo de los años



“conversión”

“carbonatación”

“hidrólisis alcali-carbónica”

“aluminosis”

DEL CEMENTO DE ALUMINATO DE CALCIO

aparición lenta
y progresiva de
desperfectos

fisuraciones → con pérdida de material y de las armaduras
(para entonces corroídas)

junto a las coloraciones rojizo-amarillentas diferentes del típico
tono amarronado-negruczo de estos hormigones.



10.- METODOS PREVENTIVOS

bajas relaciones a/c

bajas temperaturas

otros métodos preventivos frente a la conversión
se basan fundamentalmente

en la estabilización de las
fases hidratadas
hexagonales

en la carbonatación de los
aluminatos hidratados
hexagonales



estabilización de las
fases hidratadas
hexagonales

por ejemplo: añadiendo un
20% de yeso

se forma etringita o
monosulfato cálcico durante el
periodo plástico del material
que recubre los cristales del
aluminato hexagonal
estabilizándolo

con la carbonatación de
los aluminatos hidratados
hexagonales

se produce su evolución a
los llamadas
carboaluminatos o calcita o
aragonito en sus fases
finales, compuestos más
estables.

Esta carbonatación va
acompañada de un
incremento muy notable de
las resistencias mecánicas.



El principal inconveniente de la metodología desarrollada
estriba

en que estos hormigones no son alcalinos ($\text{pH} = 7-8$) al estar
carbonatados

y favorecen la posterior corrosión de las armaduras

por lo que no pueden ser usados en hormigón armado

a no ser que se prevea un método de protección adicional
para las armaduras

