



Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio (Parte I)

J.M. RIVAS MERCURY^a, A. H. DE AZA^a, X. TURRILLAS^b, P. PENA^a

^aInstituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Cantoblanco, 28049 Madrid, España

^bInstituto de Ciencia de la Construcción Eduardo Torroja – IETCC, CSIC, Madrid, España.

El presente trabajo es una revisión sobre el proceso de hidratación de los cementos de aluminatos de calcio de alto contenido en alúmina. En el se describen los principales productos de hidratación de estos materiales en función de las relaciones de agua/sólidos y temperatura. Se exponen los mecanismos de reacción que han sido establecidos por distintos autores en la literatura y se describe la microestructura típica de estos materiales.

Palabras clave: cementos de aluminatos de calcio, hidratación

Calcium aluminate cements hydration (Part I)

The present work is a literature review on the hydration process of calcium aluminates cements with high alumina contents. The main hydration products of these materials are described as function of the water/solid ratio and temperature. Their reaction mechanisms, studied by several authors and also their typical microstructure are discussed.

Key words: Calcium aluminate cements, hydration

1. INTRODUCCIÓN

Se conocen como cementos de aluminatos de calcio (CAC), anteriormente denominados como cementos aluminosos (AC), a una serie de productos comerciales fabricados industrialmente a partir de mezclas de caliza y materiales de elevado contenido en Al_2O_3 (bauxitas, lateritas, alúminas obtenidas por proceso Bayer, etc.) o alúmina. La calidad de dichos cementos depende del contenido en impurezas (óxidos de hierro, silicio, magnesio, álcalis) presentes en las materias primas, y la naturaleza mas o menos oxidante o reductora de la atmósfera del horno en que se funde o clinkeriza, lo que puede comprometer su utilización en determinadas aplicaciones refractarias (1).

En la producción industrial de clinkler de CAC se vienen utilizando distintos procesos: fusión en atmósfera reductora, fusión simple, fusión en dos etapas o simple clinkerización, utilizando para ello hornos de cubilote, de reverbero o rotatorios (1).

Actualmente los procesos más económicos utilizan hornos de reverbero para la obtención de CAC de contenidos medios y bajos en alúmina (40-55% de Al_2O_3) y hornos rotatorios para la obtención de CAC de altos contenidos de alúmina (70% de Al_2O_3).

En el primer caso partiendo de caliza y bauxitas rojas se obtienen clinker fundidos de color oscuro (por el elevado contenido en Fe_2O_3 y relativamente bajo de sílice de las bauxitas); en el segundo caso se utilizan arcillas blanquecinas y se obtienen clinker amarillento-blanquecinos (debido a su

menor contenido en Fe_2O_3 y mayor en Al_2O_3). El cemento se obtiene moliendo el clinkler, sin adición de alguna, hasta la finura de cemento.

Los cementos de aluminatos de calcio obtenidos a partir de bauxitas de alto contenido en hierro y sílice tienen un uso limitado como materiales refractarios.

Se pueden producir clinker con un contenido en Al_2O_3 entre 48-55% y una pureza intermedia, aptos para la elaboración de cementos de CAC, mediante fusión en horno de reverbero; utilizando como materias primas bauxitas calcinadas con bajos contenidos de sílice y óxido de hierro (inferior al 2%).

En los cementos de aluminatos de calcio comerciales están presentes las fases minerales CA^* , CA_2 , C_{12}A_7 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, C_2AS , CAS_2 , C_2S , CF , CF_2 , C_4AF , C_6AF_2 , y $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ y CT siendo CA y CA_2 predominantes, y responsables de sus propiedades durante la hidratación, así como del fraguado y resistencia mecánica a temprana edad.

Si se utilizan como materias primas alúmina calcinada, obtenida por proceso Bayer y caliza de elevada pureza, por sinterización en un horno rotatorio similar al utilizado en la industria del cemento portland o en un horno de electrodos, se obtienen cementos refractarios de alta alumina. El clinkler obtenido, con o sin adición complementaria de alúmina para aumentar su refractariedad, se muele hasta la finura del cemento siendo su tonalidad blanca y su contenido en alumina entre el 70-80 %.

* En la química del cemento se suele simplificar la formulación de las fases mineralógicas presentes teniendo en cuenta la siguiente nomenclatura o abreviatura: C es CaO , A es Al_2O_3 , S es SiO_2 , F es Fe_2O_3 , f es FeO y H es H_2O (ejemplo: CA es CaAl_2O_4 o $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, CA_6 es $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, CAH_{10} es $\text{CaAl}_2\text{O}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, C_2AH_8 es $\text{C}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, C_3AH_6 es $\text{C}_3\text{Al}_3(\text{OH})_{12}$ o $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

En los cementos refractarios de elevada pureza las fases minerales presentes en tanto por ciento en peso son: CA, ≈65%, CA₂ ≈ 25% y Al₂O₃ ≈10% (3-5). A estos cementos en ocasiones se les añaden aditivos modificadores de sus propiedades de fraguado (2).

La Tabla 1, recoge la composición química de varios cementos refractarios comerciales, mientras que la Tabla 2, presenta la composición mineralógica de los cementos de aluminatos de calcio comerciales. En la Tabla 2, se observa que el CA es la fase mineralógica predominante en todos estos cementos, siendo la fase hidráulicamente activa principal, mientras que el CA₂ está presente en menor cantidad. En los cementos de aluminatos de calcio comerciales de elevado contenido en alúmina, la α-Al₂O₃ es adicionada al cemento con objeto de disminuir los contenidos de CaO y aumentar su refractariedad.

TABLA 1 – COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ALGUNOS CEMENTOS DE ALUMINATOS DE CALCIO COMERCIALES (% EN PESO).

Nombre Comercial	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	*CPE(°C)	Ref.
Fondu	39-41	37-39	n.d.	2-4	14-19	1-2	1270	a
Electroland	40-42	38-39	nd	2-3	14-18	1,8-2,0	1270	b
Secar 51	50,8-54,2	35,9-38,9	n.d.	4,0-5,5	<2,5	<4,0	1430-1450	c
Secar 71	68,7-70,55	28,5-30,5	<0,5	0,2-0,6	0,1-0,2	0<0,4	1.590-1620	c
Secar 80	79,5-82,5	16,2-17,8	<0,7	<0,35	<0,2	<0,3	1.770-1810	c
Alcoa CA-14	71-73	26-28	<0,25	<0,3	<0,15	-	1.700	d
Alcoa CA-270	71,5-73,5	25-27	0,25	0,30	0,12	-	1.700	d
Alcoa CA-25	78-80	17-19	<0,55	<0,3	<0,12	-	1.770	d

CPE = Cono pirométrico equivalente

- (a) - Fondu = Cementos Lafarge.
- (b) - Electroland = Cementos Molins S.A.
- (c) - SECAR = Cementos Lafarge.
- (d) - ALCOA = Aluminium Company of America

TABLA 2 – COMPOSICIÓN MINERALÓGICA TÍPICA DE ALGUNOS CEMENTOS DE ALUMINATO DE CALCIO COMERCIALES.

Nombre Comercial	Fases cristalinas						
	CT	C ₁₂ A ₇	C ₄ AF	C ₂ AS	CA	CA ₂	α-Al ₂ O ₃
Fondu ^a	-	+	++	+-	++++	-	-
Electroland ^b	-	+	++	-	++++	-	-
Secar 51 ^c	++	tr	-	++	++++	-	-
Secar 71 ^c	-	tr.	-	-	++++	++	-
Secar 80 ^c	-	tr.	-	-	+++	++	++
Alcoa CA-14 ^d	-	-	-	-	++++	++	-
Alcoa CA-270 ^d	-	-	-	-	++++	++	++
Alcoa CA25 ^d	-	-	-	-	++++	++	++

++++ fase principal; ++ fase secundaria; + fase minoritaria, tr.= Trazos

- (a) - Fondu = Cementos Lafarge.
- (b) - Electroland = Cementos Molins S.A.
- (c) - SECAR = Cementos Lafarge.
- (d) - ALCOA = Aluminium Company of America

2.- CLASIFICACIÓN DE LOS CEMENTOS DE ALUMINATOS DE CALCIO

El diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario CaO-Al₂O₃-SiO₂ permite identificar los cementos de aluminatos de calcio según su composición y nos muestra que las mejores composiciones para aplicaciones a alta temperatura son aquellas situadas en el sistema binario CaO-Al₂O₃. *Briebach*

(6) teniendo en cuenta los contenidos de alúmina, sílice y calcio, así como sus propiedades físicas, clasificó los cementos de aluminatos de calcio para aplicaciones refractarias en cuatro grupos. En la Figura 1 están representadas las cuatro regiones asociadas a cada uno de estos grupos.

Los cementos del **Grupo 1**, también llamados *Cemento Portland* de endurecimiento rápido están constituidos por silicatos de calcio los cuales poseen puntos de fusión próximos a 1500°C. Debido a sus elevados contenidos en CaO, y la presencia de C₃S (alita) se utilizan en aplicaciones refractarias de forma limitada ya que el C₃S no es termodinámicamente estable a temperaturas inferiores a 1.250 °C.

Los cementos del **Grupo 2**, denominados de *Cementos Fundidos*, poseen un mayor contenido de Al₂O₃ (≥ 36%), son de color ceniza o negros debido al elevado contenido de hierro y SiO₂ (≤ 5%). La temperatura de uso de los cementos del Grupo 2 varía entre 1.300°C – 1.500°C.

Los cementos del **Grupo 3**, cuyo contenido en alúmina varía entre 50-65%, presentan bajos contenidos de SiO₂ (<5%) y hierro (1-2%), y los del **Grupo 4**, llamados cementos aluminosos blancos o *Cementos Refractarios de Aluminatos de Calcio*, poseen un elevado contenido de alúmina (68-80%) y sus temperaturas de aplicación como refractarios alcanzan ~ 1.750°C.

Una clasificación más reciente (7) divide los cementos refractarios en tres grupos: cementos de aluminatos de calcio de bajo contenido en alúmina (CAC 40), de contenido medio (CAC 50) y elevado contenido en alúmina y pureza (CAC 70-80) según los contenidos de Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ y CaO presentes en el material. En la Tabla 3, se indican las composiciones de los cementos de aluminatos de calcio refractarios según esta clasificación.

Figura 1 – Sistema ternario CaO - Al₂O₃ - SiO₂, situando las composiciones de diferentes grupos de cementos

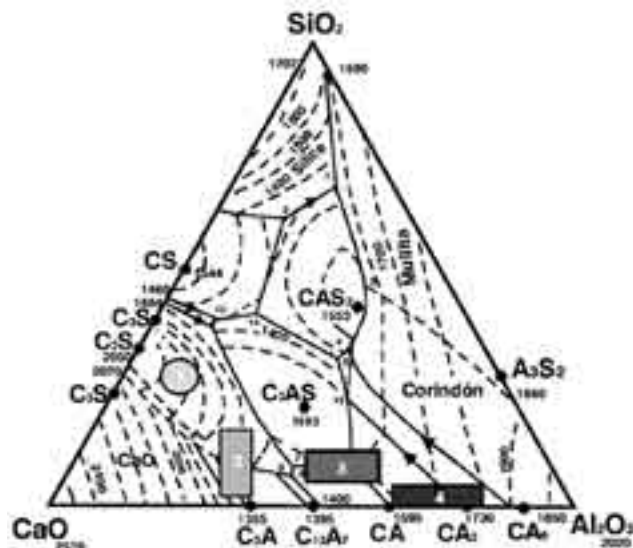


TABLA 3. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS CEMENTOS DE ALUMINATOS DE CALCIO.

Tipo	Contenido de alúmina	Análisis químico (% en peso)			
		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
CAC 40	Contenido Bajo	36-42	36-42	3-8	10-20
CAC 50	Contenido Medio	48-60	36-42	3-8	1-3
CAC70-80	Contenido Alto	68-80	17-30	<0,5	<0,5

3. – HIDRATACIÓN DE LOS CEMENTOS DE ALUMINATOS DE CALCIO

3.1 – El sistema ternario CaO-Al₂O₃-H₂O (C-A-H).

El sistema ternario CaO-Al₂O₃-H₂O y sus subsistemas binarios CaO-H₂O y Al₂O₃-H₂O, describen los productos de reacción de los aluminatos de calcio durante el proceso de hidratación. Los estudios de estos diagramas se deben a Wells y col. (8), Pepler y col. (9), Mujundar y col (10). El diagrama pseudo binario Ca(OH)₂-Al₂O₃·H₂O (11) se muestra en la Figura 2.

Este diagrama muestra que a bajas temperaturas y elevadas concentraciones molares de Ca(OH)₂ (CH) (≥ 75%) los productos de hidratación están compuestos por mezclas de C₃AH₆ y CH hasta la temperatura de 210°C, mientras que para concentraciones molares de CH entre 75% y 45%, en el rango de temperaturas de 150-210°C, los hidratos formados son C₃AH₆ y C₄A₃H₃. En el mismo diagrama se puede apreciar que para concentraciones molares entre 25-100% de Al₂O₃·H₂O, las fases estables resultantes de la hidratación son C₃AH₆ y AlO·OH (bohemita) hasta los 150°C. A temperaturas superiores a 150°C y concentraciones del 45 a 100% en mol de Al₂O₃·H₂O los productos de hidratación están formados por mezclas de AlO·OH y C₄A₃H₃. Se observa también, que el único hidrato estable entre (420-560°C) es el C₄A₃H₃.

Considerando que un cemento aluminoso está mayoritariamente constituido por monoaluminato de calcio con una composición teórica media de 35,4% CaO y 64,6% Al₂O₃ en peso, a partir del diagrama de equilibrio de fase anterior, podemos prever que las fases resultantes de la hidratación de los cementos de aluminatos de calcio a bajas temperaturas llevan a la producción de C₃AH₆ (hidrogranate) acompañado de AlO·OH, sin embargo evidencias experimentales (8-10) muestran que a bajas temperaturas y presiones tiene lugar la formación de Al(OH)₃ (gibbsita) en lugar de bohemita.

3.2 – HIDRATACIÓN DE LOS ALUMINATOS DE CALCIO

Los aluminatos de calcio (CA, CA₂ y C₁₂A₇) presentes en los cementos refractarios de elevado contenido en alúmina son responsables del comportamiento durante la hidratación de estos materiales. La hidratación es un proceso exotérmico y al mismo tiempo altamente dependiente de condiciones experimentales tales como: agitación, temperatura, relación agua/sólidos (a/s)*, presencia de álcalis, tiempo, reactividad del cemento (tamaño de partícula) y humedad relativa del ambiente (12,13). La influencia de estas variables en el proceso dificulta muchas veces la identificación y cuantificación de todas las fases presentes y la comprensión de la hidratación en si misma, hecho que se confirma por la existencia de gran cantidad de trabajos científicos sobre el tema lo que hace su comprensión muchas veces confusa (14,15).

Los productos de hidratación y sus fases son responsables de la formación del enlace hidráulico y de las propiedades mecánicas en verde de los hormigones refractarios. No obstante, los hidratos formados inicialmente de morfología hexagonal (metaestables), en función del tiempo y de la temperatura, sufren transformaciones de fases (proceso de conversión) que van acompañadas de la formación de hidratos cúbicos estables

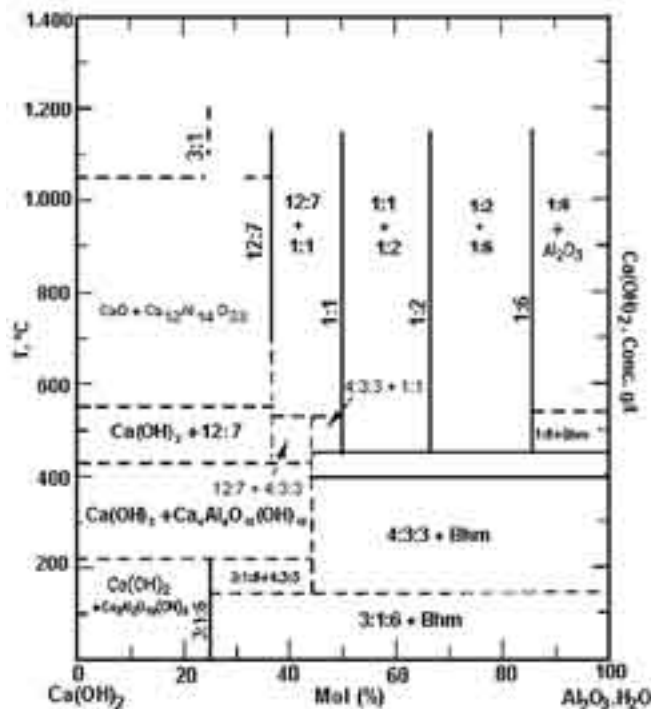


Figura 2 – Sistema Pseudo binario Ca(OH)₂- Al₂O₃·H₂O (7,1 MPa)(11).

de mayor densidad, lo que provoca cambios dimensionales (Tabla 4), aumento de la porosidad y pérdida de resistencia mecánica en verde del hormigón refractario. Estas fases hidratadas al ser tratadas térmicamente se descomponen generando productos que cristalizan en forma de aluminatos de calcio no hidratados altamente reactivos, responsables de la formación de enlace cerámico (proceso de sinterización) a temperaturas sensiblemente menores a las necesarias si se partiera de los mismos aluminatos de calcio (16).

LA TABLA 4, ILUSTRAS EL EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA HIDRATACIÓN DE LOS ALUMINATOS DE CALCIO, ASÍ COMO, LOS CAMBIOS ASOCIADOS DURANTE LA CONVERSIÓN DE FASES.

Productos de Hidratación	Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³)	ΔV (%) respecto al CAH ₁₀
CAH ₁₀ (CaAl ₂ O ₁₄ H ₂₀)	< 21	1,72	
C ₂ AH ₈ + AH ₃ (gel) (Ca ₂ Al ₂ O ₁₃ H ₁₆ + Al(OH) ₃ (gel))	21-35	1,95 - 2,42	-37%
C ₃ AH ₆ + AH ₃ (crist) (Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂ + Al(OH) ₃ (crist))	>45	2,52 - 2,42	-53%

La Tabla 4, ilustra el efecto de la temperatura sobre la hidratación de los aluminatos de calcio, así como, los cambios asociados durante la conversión de fases.

La complejidad del estudio de los mecanismos de hidratación de los cementos de aluminatos de calcio puede ser evaluada a través de la cantidad y variedad de métodos y técnicas empleadas en los últimos años para su estudio, dentro

*Agua/sólido se refiere a la relación agua/producto hidráulicamente activo

de las cuales se pueden citar: Análisis Químico de Soluciones, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Análisis Térmico Diferencial (ATD), Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), Calorimetría, Espectroscopia Infrarroja (IR), Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos (RMNS), Espectrometría de Emisión por Plasma (ICP-AES), Ultrasonidos, Conductimetría, Difracción de Neutrones (DN), Tomografía computerizada de Rayos X y Espectroscopia de Impedancia Compleja (17-28).

Hidratación del CaAl_2O_4 (CA)

El monoaluminato de calcio (35,4 % de CaO y 64,6 % Al_2O_3 , en peso) es la fase activa mayoritaria de los cementos refractarios. Posee una densidad de 2,96 g/cm³ y un peso molecular de 158 g/mol, cristaliza en el sistema monoclinico y funde incongruentemente a 1.600 °C. En contacto con agua a temperaturas menores a 20°C, se hidrata lentamente formando una mezcla de CAH_{10} hexagonal, un gel de composición AH_x , AH_3 cristalino, pequeñas cantidades de C_2AH_8 y CA anhidro. A temperaturas de hidratación superiores a 25°C el hidrato CAH_{10} se transforma en C_2AH_8 hexagonal, que por envejecimiento después de 24 h pasa a la forma estable C_3AH_6 cúbica. Si la hidratación del monoaluminato cálcico, ocurre a temperaturas superiores a 30°C, los principales productos de hidratación formados son C_3AH_6 cúbico y pequeñas cantidades de geles de hidróxido de aluminio, hidróxido de aluminio cristalino (gibbsita) y C_2AH_8 hexagonal en pequeñas cantidades que al transcurrir el tiempo, o aumentar la temperatura, se disuelve y recristaliza en forma de C_3AH_6 cúbico (29). A temperaturas superiores a 50°C el fenómeno de conversión se acelera convirtiendo totalmente la pasta de cemento en C_3AH_6 cúbico y AH_3 después de 24 h (30).

Hidratación del CaAl_4O_7 (CA_2)

El dialuminato de calcio (21,7 % de CaO y 78,3 % de Al_2O_3 , en peso) está presente en la mayoría de los cementos comerciales de media y alta alumina pero en menor cantidad que el CA. Presenta una densidad de 2,86 g/cm³, un peso molecular de 260 g/mol, cristaliza en el sistema monoclinico y funde incongruentemente a 1.765 °C.

El CA_2 puro, reacciona lentamente con agua, a temperaturas menores de 21°C, formando CAH_{10} , AH_3 (gibbsita cristalina) y gel de hidróxido de aluminio, con pequeñas cantidades de C_2AH_8 .

Los productos de hidratación del CA_2 son los mismos que los del CA, y también sufren el fenómeno de conversión en función del tiempo y de la temperatura, transformándose los hidratos hexagonales inicialmente formados, en C_3AH_6 cúbico, y una mayor cantidad de AH_3 . En presencia de CA puro, el CA_2 se hidrata a una velocidad moderada (31,32). *Freitas y col.* (33), al estudiar la hidratación de pastas de CA_2 puro a 60°C con una relación de a/s = 2, concluyen que dependiendo de la temperatura la hidratación del dialuminato de calcio no es un proceso lento como se afirma en la literatura.

Hidratación del $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7)

El compuesto C_{12}A_7 (48,6 % de CaO y 51,4 % de Al_2O_3 , en peso), cristaliza en el sistema cúbico con una densidad de 2,69 g/cm³, y un peso molecular de 1.387 g/mol, fundiendo congruentemente 1.415 °C. Este compuesto se hidrata más rápidamente que el CA y CA_2 . A temperaturas menores de 21°C, su principal producto de reacción es una mezcla de gel,

hidróxidos de aluminio, CAH_{10} y C_2AH_8 que en función del tiempo y de la temperatura se convierten en C_3AH_6 cúbico, mientras que, el hidróxido de aluminio amorfo cristaliza en forma de AH_3 (34). Debido a la elevada proporción de calcio presente en su fórmula ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,95$) este aluminato de calcio forma menor cantidad de gel de hidróxido de aluminio y gibbsita cristalina que los otros aluminatos de calcio.

Por su elevada reactividad al contacto con el agua provoca en los cementos refractarios y sus hormigones un fraguado rápido (35,36), que impide el desarrollo de una buena resistencia mecánica. A pesar de ser indeseable en la mayoría de las aplicaciones se emplea en proporciones adecuadas en formulaciones de cementos y hormigones refractarios con el objeto de aumentar de forma controlada la velocidad de fraguado.

Hidratación de mezclas de aluminatos de calcio.

Durante la hidratación de los cementos de aluminatos de calcio la presencia y cantidad de una fase puede afectar de manera significativa la cinética de hidratación de otra. Esto se debe no solo a la naturaleza exotérmica de las reacciones de hidratación de los aluminatos de calcio más reactivos, que aumenta la temperatura de las mezclas, si no también a las propiedades físicas y químicas de la capa hidroxilica formada en la superficie de las partículas de los aluminatos de calcio que bloquea la difusión del agua.

En la literatura (13,31,35) existen varios estudios que tratan de establecer el comportamiento durante la hidratación de mezclas de los diferentes aluminatos de calcio pero existe cierta controversia al respecto.

Sorrentino y col. (37), estudiaron de manera dinámica mediante conductimetría la hidratación de diferentes mezclas de CA y C_{12}A_7 , cristalinos y amorfos, usando las técnicas de CDB, DRX y MEB, concluyendo que la hidratación del C_{12}A_7 es muy rápida durante los primeros estadios de hidratación, estando los productos de hidratación de acuerdo con los presentados en la literatura. El mismo estudio puso de manifiesto, que la presencia de fases amorfas o microcristalinas inhiben la hidratación del CA y C_{12}A_7 , después de 6 horas, y que la presencia simultánea de los dos compuestos contribuye a aumentar la velocidad de hidratación de ambas fases.

Möhmel y col. (38), estudiaron la hidratación de mezclas de CA y CA_2 , (80/20, 50/50, 20/80 % en peso) a 20 °C y relación a/s de 0,5 durante 28 días, usando Isotermas de absorción de N_2 , Calorimetría, DRX, RMNS e ICP-AES. Los resultados mostraron que el proceso de hidratación de las mezclas era diferente al de las fases CA y CA_2 individualmente. El CA al hidratarse en presencia de CA_2 alcanzó un grado mayor de hidratación, mientras que el CA_2 en las mezclas con CA disminuyó su grado de hidratación. Estos autores explicaron que este comportamiento se debía a la mayor reactividad del CA y a la menor permeabilidad de la capa de hidratos formados en la superficie de los granos que dificulta la difusión del agua en dirección al interior del grano, mientras que, la capa hidroxilica formada en la superficie del CA_2 presenta una mayor permeabilidad debido a su lenta velocidad de hidratación lo que permite la difusión del agua. Los ensayos de resistencia mecánica de las pastas con elevados contenidos de CA_2 después de secar a 110 °C presentaron valores mayores que las muestras con elevados contenidos de CA. Los resultados del estudio por DRX, revelaron que el principal producto de hidratación de todas las mezclas fue el CAH_{10} , detectándose la presencia de C_2AH_8 y C_3AH_6 en algunas muestras.

Se puede concluir que la adición del CA a otros aluminatos de calcio como $C_{12}A_7$ y CA_2 mejora la resistencia mecánica de las pastas y hormigones, lo que puede ser de interés en aplicaciones refractarias.

La Figura 3, recoge de manera esquemática el proceso reacción de los aluminatos de calcio presentes en los cementos refractarios de elevado contenido en alúmina en función del tiempo y de la temperatura.

Así pues, el proceso de hidratación de los cementos de alta alúmina tiene lugar con una eliminación de agua escalonada. La naturaleza de los hidratos formados depende de la temperatura de hidratación así: a temperaturas inferiores a 21° C se forma el hidrato CAH_{10} con estructura hexagonal; en el intervalo entre 21 y 35° C se forma la fase hexagonal o pseudo-hexagonal C_2AH_8 ; a temperaturas superiores a 50° C se forman las fases termodinámicamente estables C_3AH_6 con estructura cúbica y AH_3 con estructura monoclinica. El proceso de transformación del CAH_{10} en C_3AH_6 y AH_3 se llama fenómeno de conversión y tiene una gran importancia tecnológica (1). Este proceso de conversión, que tiene lugar con el aumento de la temperatura y/o el tiempo, origina disminuciones significativas en las propiedades mecánicas del material atribuibles a la generación de poros por la pérdida de agua y a las diferencias entre las densidades de los diferentes hidratos (Tabla 4). La posibilidad de que tenga lugar este fenómeno de conversión aún más acusada en ambientes cálidos y húmedos hace que este tipo de cementos no se utilice en la formulación de hormigones para obra civil.

3.4 – Mecanismo de hidratación de los aluminatos de calcio.

Los mecanismos que gobiernan los procesos físico-químicos que tienen lugar durante la hidratación de los aluminatos de calcio son complejos y todavía no están totalmente comprendidos. Actualmente se ha establecido la existencia de dos mecanismos de hidratación en función de la relación agua/sólidos empleada durante el proceso.

Mecanismo de hidratación en sistemas de elevada dilución:

El mecanismo de hidratación propuesto para sistemas de elevada dilución ($a/s = 10$), a temperaturas de hidratación menores que 50 °C es el resultado de estudios basados en la química de las soluciones. En la literatura existe un consenso general sobre el proceso de hidratación en estas condiciones, el cual tiene lugar en tres etapas (17,21,32) diferenciadas por sus diferentes velocidades de hidratación que están gobernadas por el principio de Le Chatelier:

- En una *primera fase* ocurre una disolución rápida del cemento anhidro en agua, con desprendimiento de calor. En esta etapa la velocidad de hidratación es lenta (periodo de inducción) y se originan productos de hidratación amorfos como geles de hidróxido de aluminio y CAH_{10} que forman una capa hidroxílica de $Ca(Al(OH)_4)_2$ que recubre la superficie de las partículas del CA anhidro. En esta etapa la disolución del CA anhidro produce una solución de 24 mmol/l de Ca^{2+} y 20 mmol/l de $Al(OH)_4^-$, que se mantiene constante durante este periodo (17), según las ecuaciones:

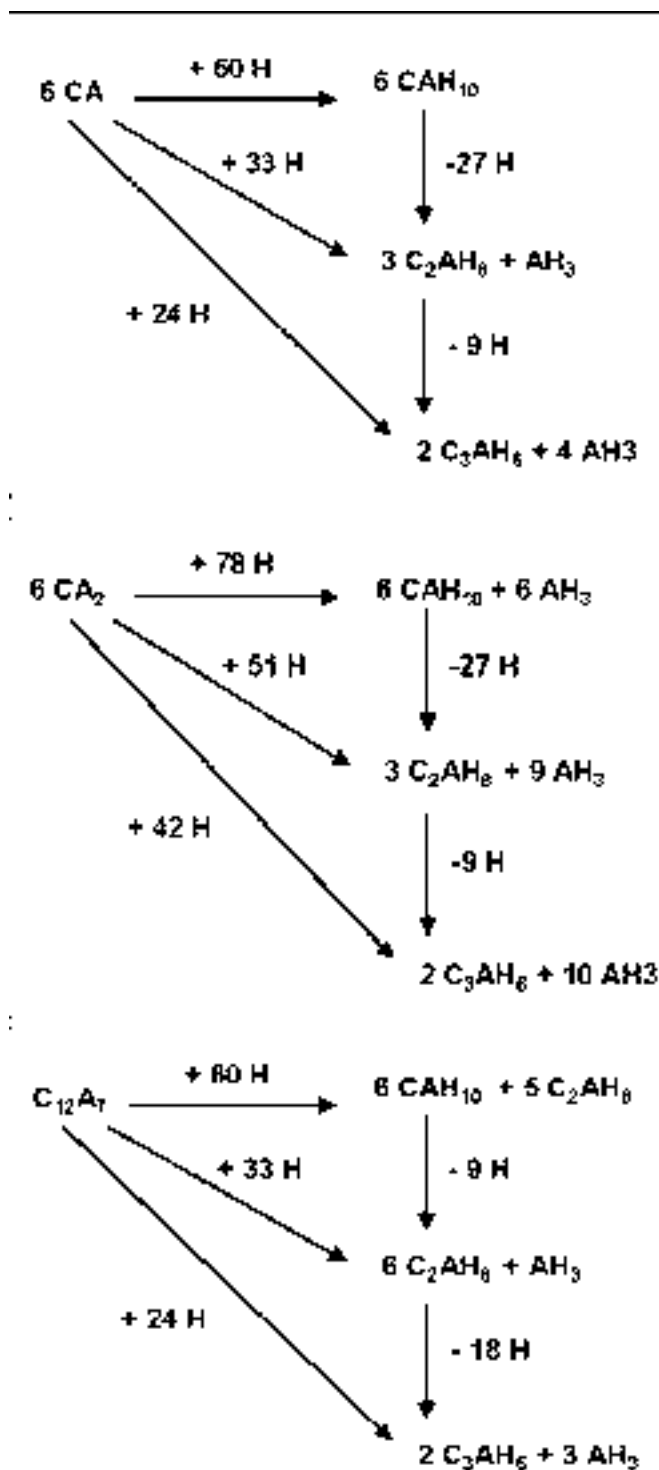
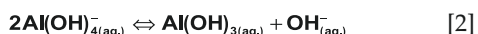
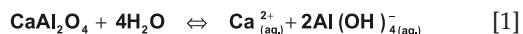


Figura 3 – Proceso de reacción de los aluminatos de calcio en función de la temperatura y o del tiempo.

- En la *segunda fase*, denominada de *nucleación*, la velocidad global de la reacción aumenta. Los hidratos CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 y AH_3 amorfos, nuclean y cristalizan a través de un mecanismo de disolución-cristalización que depende del grado de supersaturación de la solución, de la temperatura y del tiempo de reacción. Durante este proceso la capa de hidratos amorfos formados en la superficie del cemento anhidro crece lentamente alcanzando un tamaño crítico a partir del cual se rompe por acción del agua ocluida en su interior.

- El inicio de la *tercera fase* se da con la ruptura de la capa hidroxílica y la precipitación masiva de los hidratos cristalinos (*inicio del fraguado*) formados en la superficie de las partículas del cemento, con un segundo desprendimiento de calor, seguido de una disminución drástica de la velocidad de reacción.

Mecanismo de hidratación en sistemas de baja dilución

Rashid y col. (39-41), en su estudio de la hidratación del CA, mediante una técnica dinámica con capacidad de resolución en "tiempo real" como difracción de rayos X convencional *in situ* (Figura 4) o Difracción de Energía Dispersiva por Radiación Sincrotrón (DED- RS) en el rango de temperaturas de 40-90 °C, y con una relación a/s = 0,4, observaron la formación de una fase polimórfica transitoria denominada β -C₂AH₈ distinta a la α -C₂AH₈, concluyendo que la hidratación del monoaluminato de calcio a temperaturas del orden de 50 °C sigue una secuencia de transformaciones CAH₁₀ → α -C₂AH₈ → β -C₂AH₈ → C₃AH₆ en el cual la fase β -C₂AH₈ actúa como agente nucleante del C₃AH₆.

En la Figura 4, se puede apreciar claramente la transición de las fase hexagonal α -C₂AH₈ a β -C₂AH₈, así mismo se detecta la formación de la fase cúbica estable C₃AH₆.

Estos autores proponen un mecanismo de reacción en estado sólido que se ajusta al modelo de difusión tridimensional de Jander, con la formación de las fases transitorias hexagonales α -C₂AH₈ y β -C₂AH₈ responsables de la nucleación, crecimiento y conversión del CAH₁₀ en C₃AH₆.

El mecanismo propuesto recientemente por *Rashid* y colaboradores, para la cinética de hidratación del monoaluminato de calcio a temperaturas superiores a 50 °C, consta de las siguientes etapas:

- *Humectación inicial del CA por el agua.* El proceso de hidratación se inicia con la humectación del monoaluminato de calcio por el agua y la homogenización de la mezcla a temperatura ambiente. En esta etapa las partículas de CA son recubiertas por el agua.

- *Período de inducción.* El agua al recubrir la superficie de las partículas de CA reacciona con este en la interfase produciendo una capa de pequeños cristalitas o núcleos de C₂AH₈ y AH₃ amorfos, de acuerdo con la siguiente reacción:



- *Período de nucleación y crecimiento.* En este periodo los núcleos de C₂AH₈ comienzan a crecer, siendo más estables y al mismo tiempo sirven de núcleos para la formación del C₃AH₆.

- *Período auxiliar de conversión.* En esta etapa el C₂AH₈ se convierte en hidrato cúbico, más estable, C₃AH₆ de acuerdo con la reacción:



- *Conversión principal.* La penetración del agua a través de la capa de hidratos y AH₃ que recubre la superficie del monoaluminato de calcio favorece la reacción del CA anhidro atrapado en el interior del grano formando directamente C₃AH₆.

- *Final de la hidratación.* Finalmente la capa de productos de hidratación formados alrededor de las partículas del CA, dificulta la penetración del agua, haciendo muy lento el proceso de hidratación hasta que se consume toda el agua disponible.

El modelo cinético propuesto por estos investigadores, que se presenta esquemáticamente en la Figura 5, esta soportado

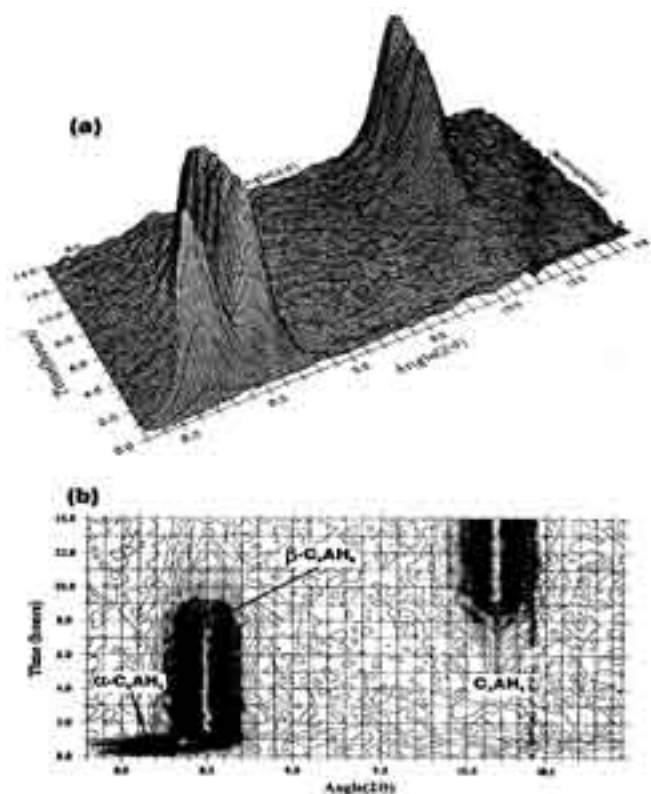


Figura 4: Estudio *in situ* mediante DRX, a 50 °C, mostrando la evolución del hidrato hexagonal metaestable C₂AH₈ con el tiempo, durante el proceso de hidratación del CA.

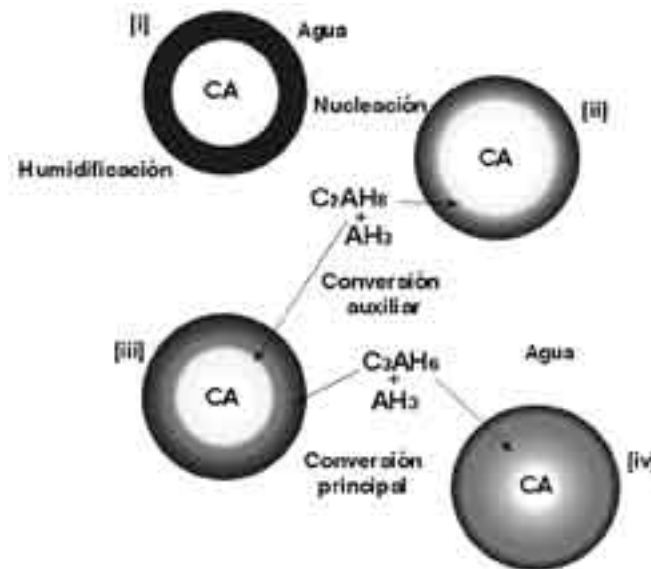


Figura 5 – Mecanismo de hidratación de los aluminatos de calcio propuesto por *Rashid* y col. (41).

por trabajos previos realizados por Gessner y col. (42), Bushnell-Watson (43), L'Hopitallier (44), y Magnan (45).

Sin duda los dos mecanismos propuestos son bien diferentes y el que predomine uno u otro depende de la cantidad de agua presente durante el proceso de hidratación. Cuando el agua es escasa como en el caso estudiado por *Rashid*, predominan las reacciones en estado sólido, y cuando esta es más abundante, como en el caso anteriormente expuesto (relación

a/s = 10), predominan los procesos de disolución de especies iónicas en el agua y posterior cristalización.

En las condiciones normales de trabajo en la instalación de cementos y hormigones la relación agua/sólidos debe ser lo mas pequeña posible por lo que en un hormigón refractario las reacciones tendrán lugar fundamentalmente por un mecanismo en el que predominen las reacciones en estado sólido.

3.5 – Microestructura de los aluminatos de calcio hidratados

La microestructura de los productos de hidratación de los aluminatos de calcio depende de los parámetros que afectan a la cinética de hidratación, la temperatura de curado, tiempo de curado, relación agua/sólidos, superficie específica, etc. Dependiendo de las condiciones de hidratación pueden formarse diferentes productos cristalinos y amorfos, con morfología y hábito cristalino diferentes, los cuales afectan de manera significativa a las propiedades de las pastas y consecuentemente al comportamiento a altas temperaturas de los hormigones refractarios.

Chatterji y Jeffrey (46), analizaron la microestructura de varios cementos aluminatos de calcio comerciales hidratados a 4° y 20° C, durante tiempos de 24 h, 72 h, 168 h, y 3 meses, mediante microscopía electrónica de barrido, concluyendo que, a 4 °C, los productos de hidratación presentaban una microestructura formada por una red de finas agujas prismáticas hexagonales de CAH_{10} , distribuidas entre placas hexagonales que crecen con el transcurrir del tiempo, rellenando los espacios vacíos entre estas. A 20°C observaron que la microestructura de la pasta hidratada estaba constituida igualmente por una malla de agujas prismáticas de CAH_{10} y placas hexagonales de AH_3 sumergidas en una matriz de gel de hidróxido de aluminio.

Freitas y col. (47), al estudiar pastas de dialuminato cálcico hidratado a 60 °C con una relación agua/cemento de 2, después de 72 h de curado, observaron por MEB que la microestructura estaba compuesta por cristales cubicos de C_3AH_6 , gel de hidróxido de aluminio (fibras) y placas hexagonales finas de C_2AH_8 , además de hidróxido de aluminio (gibbsita) en forma de agregados esferoidales policristalinos parcialmente alargados, posiblemente originados a partir de pequeños cristales en forma de bastones que dan un aspecto fibroso a la matriz. El mismo estudio mostró que después de una semana de hidratación en las mismas condiciones la pasta presenta cristales cúbicos mezclados con cristales de diferentes formas (trapezoedricos y romboedrico-trapezohedricos) de C_3AH_6 , a tiempos mayores (1 semana) el gel de hidróxido de aluminio pierde la forma de bastones, mientras que la fase C_2AH_8 presenta cristales pseudoamorfo de baja cristalinidad estables a menores temperaturas. Una microestructura semejante también fue observada por *Das y col* (48).

En la Figura 6 se exponen microfotografías típicas, obtenidas por MEB, de los hidratos formados durante el proceso de hidratación de los cementos de aluminatos de calcio.

Se puede concluir que la microestructura de los hidratos formados durante el proceso de hidratación de los cementos de aluminatos de calcio, esta influenciada por variables como el tiempo, la temperatura y la relación agua/sólidos las cuales determinan la morfología de los hidratos formados, pudiendo formar CAH_{10} en forma de finas agujas prismáticas hexagonales y placas hexagonales de C_2AH_8 , que al sufrir el proceso de

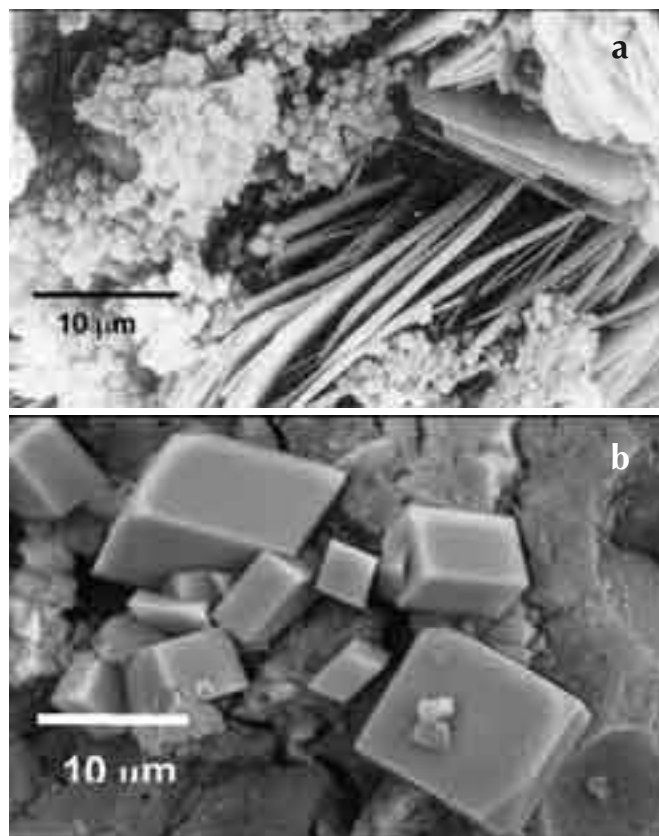


Figura 6. Microestructura de los productos de hidratación: a) Superficie de fractura por MEB del CA hidratado con relación a/s = 2, a 30° C después de 18 h, mostrando cristales hexagonales de CAH_{10} y fibras de gibbsita (49); b) Superficie fractura por MEB de un cemento aluminoso hidratado con relación a/s = 0,30 después de 11 días a 30° C mostrando cristales de C_3AH_6 de morfología cúbica (50).

conversión dan lugar a C_3AH_6 de morfología cúbica y gibbsita cristalina en forma de tablas, rodeadas de una matriz de gel de hidróxido de aluminio amorfo, responsables de la textura y de la resistencia mecánica en verde de estos materiales.

4. CONCLUSIONES

Los aluminatos de calcio (CA , CA_2 y $C_{12}A_7$) presentes en los cementos refractarios de elevado contenido en alúmina son responsables del comportamiento durante la hidratación y deshidratación de estos materiales. La hidratación es un proceso exotérmico y al mismo tiempo altamente dependiente de condiciones experimentales como: agitación, temperatura, relación agua/sólidos (a/s), presencia de álcalis, tiempo, reactividad del cemento (tamaño de partícula) y humedad relativa del ambiente.

Los productos de hidratación y sus fases son responsables de la formación del enlace hidráulico y de las propiedades mecánicas, en verde, de los hormigones refractarios. No obstante, los hidratos formados inicialmente de morfología hexagonal (metaestables), en función del tiempo y de la temperatura, sufren transformaciones de fases (proceso de conversión) que van acompañadas de la formación de hidratos cúbicos estables de mayor densidad lo que provoca cambios dimensionales, aumento de la porosidad y pérdida de resistencia mecánica en verde del hormigón refractario.

AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo ha sido subvencionado por la CICYT dentro del proyecto MAT-2000-0941. JMRM agradece al AECI la concesión de una beca. Los autores desean agradecer a los revisores del artículo su inestimable colaboración que ha aumentado significativamente la calidad y claridad del texto.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Puig. «Cemento de Aluminato de calcio: origen, producción y aplicaciones». *Cemento y Hormigón* **73** [836] 4-18 (2002).
2. D. Lelonis. «Advanced Materials & Powder Handbook». *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 69-81. (1999).
3. J. E., Kopanda y G. Maczura. «Production Processes, Properties, and Applications for Calcium Aluminate Cements», pp. 171-183, en *Alumina, Science and Technology Handbook*, Chemicals, Ed. L. D. Hart. The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio (USA) 1990.
4. G. MacZura, D. H. Hart, R. P. Heilich y J. E. Kopanda. «Refractory Cements». *Ceramic Eng. Sci. Proceedings* **1** [1-2] 46-67 (1983).
5. G. MacZura, J. E. Kopanda, F. J. Rohr y P.T. Rothenbuehler, «Calcium Aluminate Cements for Emerging Castable Technology», pp. 285-301 en *Advances in Ceramics vol 13: New Developments in Monolithic Refractories*, Ed. R. E. Fisher, The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio (EE. UU.) 1985.
6. A. V. Briebach. «A Review of Refractory Hydraulic Cements». *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **71** 153-158 (1972).
7. S. Banerjee. «Castables Refractories», pp. 125-138, en *Monolithic Refractories: A Comprehensive Handbook*. The American. Ceramic Society. World Scientific (1998).
8. L. S. Wells, W. F. Clark y H. F. MacMurdie. «Study of the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ at temperatures of 21 and 90 °C». *Jour. Research Nat. Bur. Standards* **30** [5] 367- 409 (1943).
9. R. B. Pepler y L. S. Wells. «». *Jour. Research Nat. Bur. Standards* **50** [2] 75 (1954).
10. A. J. Mujundar y R. Rustun. «The system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ». *J. Am. Ceram. Soc.* **39** [12] 434-442 (1956).
11. B.O Mysin, «Phase Diagrams for Ceramists». Figura 7926, p. 45, vol. VIII, Ed. The American Ceramic Society, Ohio, (EE.UU.) (1990).
12. H. G. Midgley y A. Midgley. «The conversion of high Alumina Cement». *Mag. Conc. Res.* **27** [91] 59-77 (1975).
13. P. K. Mehta y G. Lesnikoff. «Conversion of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ to $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ». *J. Am. Ceram. Soc.* **54** [4] 210-212 (1971).
14. H. F. W., Taylor, «Cement Chemistry», Ed. Academic Press, Londres (Inglaterra), pp. 316-343 (1990).
15. W.E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K.G. Arari, H. Sarpolaky y C. Parr. «Castable refractory concretes». *Inter. Mater. Rev.* **46** [3] 145-167 (2001).
16. P. Pena, y A. H. De Aza, «Cementos Aluminosos De calcio. Constitución, Características y Aplicaciones», pp. 85-105 en *Refractarios Monolíticos*, Ed. C. Baudin, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid (España), (1999).
17. K. Fujii, W. Kondo y H. Ueno. «Kinetics of the Hydration of Monocalcium Aluminate». *J. Am. Ceram. Soc.* **69** [4] 361-364 (1986).
18. R. N. Edmonds y A. J. Mujundar. «The Hydration of Monocalcium Aluminate at Different Temperatures». *Cem. and Concr. Res.*, **18**, [4] 311-320 (1988).
19. L. Fernández- Carrasco y T. Vázquez, «Aplicación de Espectroscopia Infrarroja al Estudio de Cemento Aluminoso», *Materiales de Construcción*, (241), 1441-1446 (1996).
20. R. N. Edmonds y A. J. Mujundar. «The Hydration of SECAR 71 Aluminous Cement at Different Temperatures». *Cem. and Concr. Res.* **19** [2] 289-294 (1989).
21. X. Cong y R. J. Kirkpatrick. «Hydration of Calcium Aluminate Cements: A Solid State ^{27}Al NMR Study». *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [2] 409-416 (1993).
22. T. A. Bier, A. Mathieu, B. Espinosa y J. P. Bayoux, «The use of Conductimetry to Characterize The Reactivity of Calcium Aluminate Cements», pp. 705-716, vol. I, en *Proceedings of UNITECR 93*, Unified International Technical Conference on Refractories, Sao Paulo (Brasil) (1993).
23. T. Chotard, N. Gimet-Breart, A. Smith, D. Fargeot, J. P. Bonnet y C. Gault. «Application of ultrasonic testing to describe the hydration of calcium aluminate cement at early age». *Cem. and Concr. Res.* **31** [3] 405-412 (2001).
24. A. Smith, T. Chotard, N. Gimet-Breart y D. Fargeot. «Ultrasonic measurements as an in situ tool for characterising the ageing of an aluminous cement at different temperatures». *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** [13] 2261-2268 (2002).
25. A. Smith, T. Chotard, N. Gimet-Breart and D. Fargeot. «Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminous cement: effect of setting time and temperature on the early hydration». *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** [12] 1947-1958 (2002).
26. M. P. Fang, P. E Sokol, J. Y. Jehng y W. P. Halperin. «Neutron Diffraction Study of Cement». *J. of Porous Materials*, **6** [2] 95-99 (1999).
27. T. J. Chotard, M. P. Boncoeur-Martel, A. Smith, J. P. Dupy y C. Gault, «Application of Ray - X Computed Tomography to Characterise the Early Hydration of Calcium Aluminate Cement». *Cem. Conc. Comp.* **25** [1] 145-152 (2003).
28. A. Smith, P. Abelard, F. Thummen y A. Allemand, «Electrical Characterization as a function of frequency: Application to aluminous cements during early hydration». *Cem. Conc. Comp.* **2** [5] 477-484 (2002).
29. A. Rittel, W. Gessner y D. Muller, «On The Hydration of CA at Various Temperatures». *Brit. Ceram. Trans.* **84** 25-28 (1985).
30. H. G. Midgley y K. Pettifer. «Electron Optical Study of Hydrated High Alumina Cements Pastes». *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **71** 55-58 (1972).
31. A. C. C. Tseung y T. G. Carruthers, «Refractory Concretes Based on Pure Calcium Aluminates Cements». *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **62** 305-320 (1963).
32. S. Mohmel, W. Gessner, G. Oliev, A. Rittel y R. Seydel. «Investigation on the Hydration of Clinker Phase of High Alumina Cements», pp. 147-150, en *Global Advances in Refractories*, Proceedings of UNITECR 91, Aachen (Alemania) (1991).
33. C. M. M. Freitas, R. P. Rettore, P. R. G. Brandão. «Hydration and Microstructure of CA_2 in the Presence and in Absence of Microsilica», pp. 277-282, vol. 3, Proceedings of the Third Euro-Ceramics, Ed. P. Duran y J. F. Fernandez, Madrid (España) (1993).
34. A. J. Mujundar, B. Singh, M. Tech y R. N. Edmonds. «Blended High-Alumina Cements», pp. 661-678 en *Advances in Cementitious Materials*, Ceramics Transactions, Vol. 16, Ed. S. Mindes. The American Ceramic Society Inc., Westerville, Ohio (EE.UU.) 1990.
35. C. M. George. «The Hydration Kinetics of Refractory Aluminous Cements and Their Influence on Concrete Properties». *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **70** 82-90 (1980).
36. K. M. Parker and J. H. Sharp. «Refractory Calcium Aluminate Cements». *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **81** [2] 35-42 (1982).
37. D. M. Sorrentino, A. Capmas, F. Sorrentino. «Hydration of Amorphous and Crystallised Compounds Based on Monocalcium Aluminate», pp. 147-150, Proceedings of UNITECR 91, Aachen (Alemania) (1991).
38. S. Möhmel, W. Geßner, D. Müller. «The behaviour of CA/ CA_2 during hydration and thermal treatment», pp. 1273-1282, vol. III, Proceedings of UNITECR 95, Unified International Technical Conference on Refractories, Fifth Biennial Worldwide Congress, New Orleans (EE. UU.) (1997).
39. S. Rashid, P. Barnes, X. Turrillas. «The rapid conversion of calcium aluminate cement hydrates, revealed by synchrotron energy-dispersive diffraction». *Adv. Cem. Res.* **4** [14] 61-67 (1991)
40. S. Rashid, P. Barnes, J. Bensted, X. Turrillas. «Conversion of calcium aluminate cement hydrates re-examined with synchrotron energy-dispersive diffraction». *Jour. Mat. Sci. Lett.* **13** 1232-1234 (1994).
41. S. Rashid y X. Turrillas. «Hydration Kinetics of CA using synchrotron energy-dispersive diffraction». *Thermochim. Acta* **302** [1-2] 25-34 (1997).
42. W. Gessner, R. Trettin, A. Rettel and D. Müller. « On the Change of Microstructure During Hydration of Mono Calcium Aluminate», pp. 96-109 en *Calcium Aluminate Cements*, .Ed. R. J. Mangabhai, Chapman and Hall, Londres (Inglaterra) (1990).
43. S. M. Bushnell-Watson y J. H. Sharp. «On the causes of the anomalous setting behaviour with respect to the temperature of calcium aluminate cements». *Cem. and Con. Res.* **20** 677-686 (1990).
- 44 - P. L'Hopitalier. «Calcium Aluminates and High Alumina», paper VIII-4, pp 1007-1034 en *Cements International Symposium on Chemistry of Cements*, Washington DC (EE. UU.) 1960.
45. R. Magnan. «The application of microcalorimetry to studies of the hydration of cements». *Am. Ceram. Soc. Bull.* **49** (3) 314-316 (1970).
46. S. Chatterji y J. W. Jeffery. «Micro-structure of Set High-Alumina Cements Pastes». *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **67** 171-183 (1968).
47. C. M. M. Freitas, P. R. G. Brandao, R. P. Rettore. «Hydration Conditions and Microstructure Development in Calcium Aluminates Cements Pastes», pp. 684-696, vol. I, Proceedings of UNITECR 93, Sao Paulo (Brazil) 1993.
48. S. K Das, S. K. Das, S. K. Das. «Cristal Morphology of Calcium Aluminates Hydrated for 14 Days». *J. Mater. Sci. Lett.* **16** 735-736 (1997).
49. A. M. Segadaes, D. A. Fumo. «LC and ULC Refractory Castables: Reaction with the fine Complex Matriz». pp. 81-85, Proceedings UNITECR 99, Berlin (Alemania) 1999.
50. A. H. De Aza, E. Diaz, P. Pena., Portada del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, **37** (5) (1998).

Recibido: 17.02.03

Aceptado: 19.06.03