

ESTUDIO DE LA HIDRATACIÓN DE PASTAS CEMENTICIAS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA TEMPORAL POSITRÓNICA

W. Salgueiro¹, A. Somoza^{1,2} y O. Cabrera³

¹ IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCenro, Pinto 399, 7000 Tandil.

² Investigador CICPBA

³ Instituto de Materiales, Facultad de Ingeniería, UNCenro, Avda del Valle 5737, 7400 Olavarría.

e-mail: wsalgue@exa.unicen.edu.ar

En este trabajo se presentan resultados preliminares del estudio con técnicas positrónicas de pasta cementicia elaborada con cemento portland sin adiciones minerales y relaciones agua/cemento en peso de 0.24, 0.40 y 0.60. Las mezclas se estacionaron en condiciones normalizadas hasta las edades de ensayo elegidas: 3, 7, 28 y 365 días. El relevamiento experimental se efectuó usando espectrometría temporal de aniquilación de positrones; ensayos mecánicos de compresión y flexión y microscopía electrónica de barrido. En los análisis de los espectros temporales se observan cuatro componentes que representan el complejo proceso de aniquilación de los positrones y de los átomos de positronio que se forman en los poros de la pasta. De la evolución de la componente más larga en función del tiempo de envejecimiento es posible obtener información acerca de la evolución en los tamaños de los poros, dichos resultados se correlacionan con la información obtenida mediante ensayos mecánicos.

Preliminary results of positron techniques applied to the study of cement paste samples are presented. The samples, made with portland cement without mineral additions and weight water/cement ratio of 0.24, 0.40 and 0.60, were stabilized at normalized conditions according to the chosen test time: 3, 7, 28 and 365 days. The experimental information was obtained by using lifetime spectroscopy, mechanical tests of compression and flexion and scanning electron microscopy. The analysis of the positron spectra shows four lifetime components that represent the complex annihilation process of the positrons and positronium atoms formed in the porous of the paste. From the evolution of longer components as a function of the test time it is possible to follow the evolution of the porous size. Such results are correlated with the information obtained by means of mechanical tests.

I. INTRODUCCIÓN

El proceso de hidratación del cemento portland se inicia cuando éste toma contacto con el agua. Con el envejecimiento natural los espacios originalmente llenos de agua comienzan a ser ocupados con productos de hidratación (silicatos, hidróxidos y sulfoaluminatos de calcio), este proceso es responsable del fraguado y el posterior desarrollo de la resistencia mecánica de la pasta de cemento. A cualquier edad, la porosidad del material es la principal variable que define el comportamiento mecánico y que condiciona algunos aspectos de la durabilidad del material en estado endurecido. El radio de los poros de una pasta cementicia hidratada puede variar en órdenes de magnitud desde la escala subnanométrica a la escala micrométrica. En el primer caso los poros se denominan poros de gel mientras que en segundo caso los poros de radio de entre 10 nm a 1000 nm llevan la denominación de poros capilares y resultan de huecos inicialmente llenos de agua y, a posteriori, parcialmente llenos con productos de la hidratación⁽¹⁾.

Por ser el cemento un material complejo multicomponente su estudio mediante técnicas positrónicas se encuentra en una etapa inicial, habiéndose aplicado recién en los últimos años, al estudio de la microestructura de la pasta cementicia⁽²⁾.

Dentro del estudio de materiales con técnicas no destructivas las técnicas positrónicas, y entre ellas específicamente la técnica de tiempo de vida (PALS), ha resultado de fundamental importancia para la determinación del tamaño de huecos sub-nanométricos en

medios porosos⁽²⁻⁵⁾. También se ha aplicado con éxito en la determinación de volúmenes libres en polímeros, zeolitas o geles.

Los positrones inyectados en medios porosos pierden su energía hasta alcanzar valores de las energías térmicas del material (kT, donde k es la constante de Boltzman y T temperatura del material); el proceso se denomina termalización. Los positrones termalizados pueden aniquilarse como positrones libres con electrones del material o pueden formar un estado ligado con un electrón del mismo que se denomina positronio (Ps). El positronio se forma en dos estados; parapositronio (p-Ps), en donde el spin del electrón y del positron son antiparalelos, y ortopositronio (o-Ps) con los spins paralelos, la relación de producción entre ambos estados es 1:3. El tiempo de vida característico en vacío del p-Ps es de 0.125 ns mientras que el del o-Ps es de 142 ns. Sin embargo, el tiempo de vida del o-Ps se reduce (al orden de algunos ns) debido a un proceso denominado pick-off mediante el cual el positron en el estado ligado (Ps) puede aniquilarse con electrones de spin antiparalelo del medio circundante.

Del decaimiento del estado o-Ps y sus fenómenos asociados, que se identifica a través de un tiempo de vida relativamente largo τ_{o-Ps} , es posible obtener el radio R del poro donde se aniquila el o-Ps mediante una expresión semiempírica muy bien establecida^(6,7):

$$\tau_{o-Ps} = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + 0.1656} + \frac{1}{2\pi} \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi R}{R + 0.1656} \right) \right]^{-1}, (1)$$

en donde R es el radio del volumen libre expresado en nm y 0.1656 es una constante empírica

La intensidad con que se observa en los espectros la componente de tiempo de vida τ_{O-P_3} se asocia con la concentración de poros presentes en las probetas, por ello un seguimiento de dicha intensidad permite conocer la evolución de la concentración de poros en función de la edad del material.

II. EXPERIMENTAL

Se empleó cemento portland CP-40 (IRAM 1503) sin adiciones minerales y relaciones agua/cemento (a/c) en peso de 0.24, 0.40 y 0.60. La composición química del cemento usado es CaO : 63.45%, SiO_2 : 21.44%, Fe_2O_3 : 4.20%, Al_2O_3 : 3.40%, K_2O : 1.18%, MgO : 0.57%, SO_3 : 2.91%. La composición mineralógica, calculada a partir de las fórmulas de Bogue, es C_3S : 58%, C_2S : 18%, C_3A : 2%, C_4AF : 13%. La densidad es de 3.15, material retenido sobre tamiz IRAM 75 μm : 3.9 % y material retenido sobre tamiz IRAM 45 μm : 16.4 %. La reacción de hidratación se detuvo a los 3, 7, 28 y 365 días secando las muestras en estufa a 40 °C durante 2 hs y sumergiendo las mismas, con posterioridad, en acetona.

Las mediciones de PALS se realizaron con un espectrómetro del tipo fast-fast con una resolución (FWHM) de 254 ps. Se usaron muestras en forma de disco vacuadas en molde de ~2 mm de espesor y 15 a 20 mm de diámetro. La fuente emisora de positrones, preparada depositando ~20 μCi de $^{22}NaCl$ en solución sobre una foja de kapton, se colocó entre dos muestras idénticas del material a analizar. Bajo cada espectro se acumuló un área de alrededor de 5×10^5 eventos, en un tiempo de conteo de aproximadamente 7200 s. Los espectros se analizaron con los programas de uso estándar POSITRONFIT⁽⁸⁾ y LT⁽⁹⁾ y se obtuvieron resultados similares. Para más detalles experimentales ver ref. (10). Los ensayos normalizados de flexión se realizaron sobre probetas prismáticas de sección cuadrada de 2.5 cm de lado con una luz entre apoyos de 7.5 cm. Los ensayos normalizados de compresión se realizaron utilizando probetas cúbicas de 2.5 cm de lado.

Adicionalmente se efectuaron observaciones de microscopía electrónica de barrido sobre muestras correspondientes a la relación a/c de 0.24 a fin de visualizar la evolución del crecimiento de los cristales de hidróxido de calcio.

III. RESULTADOS

Los resultados obtenidos de resistencia a la compresión y a la flexión se presentan en las figuras 1a y 1b respectivamente, en función de la edad a que se detuvo la reacción de hidratación (edad de ensayo) y para las tres relaciones a/c estudiadas. Se confirma que la resistencia a la compresión y a la flexión, para una dada relación a/c , se incrementa con la edad de ensayo y, para cada edad de ensayo, ambas resistencias disminuyen con el incremento de la relación a/c .

En el análisis de los espectros resultantes de las mediciones positrónicas, luego de descontar una corrección conocida de aniquilación en la propia fuente,

se obtuvieron ajustes satisfactorios ($0.9 \leq \chi^2/f \leq 1.1$), con cuatro componentes de tiempo de vida τ_i ($i=1-4$) que se observan en los espectros con intensidades asociadas I_i . En la tabla I se presentan los valores obtenidos en función de la edad ensayo de las probetas. De estos tiempos de vida, el más largo τ_4 es el que habitualmente se asocia a la formación de ortopositronio en los poros del material.

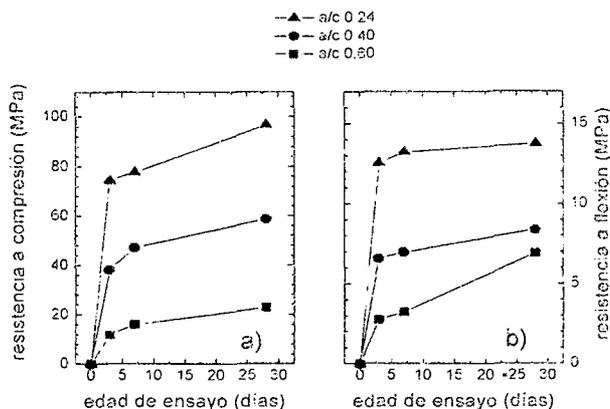


Figura 1. Resistencia a compresión a) y resistencia a flexión b) hasta 28 días de edad de ensayo para las relaciones a/c de 0.24, 0.40 y 0.60.

En la figura 2 se presentan los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido en probetas con relación agua cemento 0.24. Se observa el crecimiento de los cristales de hidróxido de calcio dentro de un poro a edades de ensayo de 3, 7, 28 y 365 días en las partes a, b, c y d, respectivamente, de dicha figura.

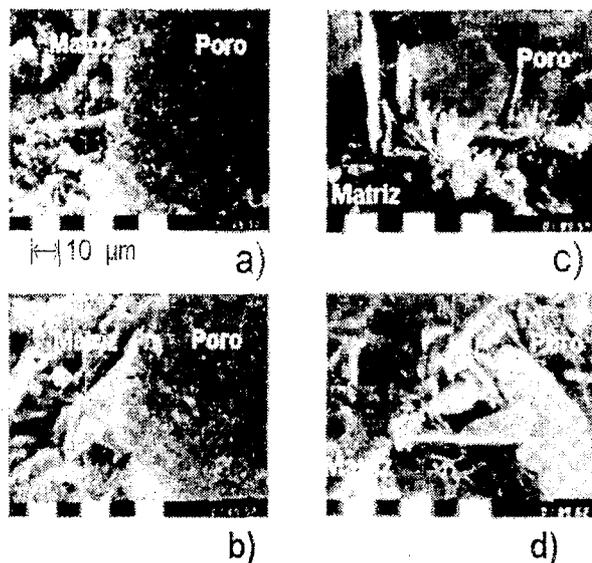


Figura 2. Crecimiento de cristales de hidróxido de calcio dentro de un poro estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (1250X) para la relación agua/cemento 0.24 y tiempos de ensayo de a) 3 días, b) 7 días, c) 28 días y d) 365 días

TABLA I. TIEMPOS DE VIDA POSITRÓNICOS τ_4 , τ_3 , τ_2 Y τ_1 Y SUS INTENSIDADES ASOCIADAS I_4 , I_3 , I_2 E I_1 PARA LAS EDADES DE ENSAYO DE 3, 7 Y 28 DÍAS.

a) RELACIÓN AGUA/CEMENTO 0.24.

Edad de ensayo (días)	τ_4 (ns)	I_4 (%)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_1 (ns)	I_1 (%)
3	4.66±0.23	1.08±0.04	0.99±0.03	5.85±0.37	0.33±0.01	51.0±3.2	0.19±0.01	41.7±3.5
7	5.47±0.43	1.20±0.10	1.16±0.07	5.40±0.40	0.35±0.01	47.7±4.2	0.19±0.01	45.7±4.7
28	4.58±0.27	1.20±0.10	1.11±0.04	6.70±0.30	0.35±0.01	49.4±2.6	0.19±0.01	42.7±2.9

b) RELACIÓN AGUA/CEMENTO 0.40.

Edad de ensayo (días)	τ_4 (ns)	I_4 (%)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_1 (ns)	I_1 (%)
3	5.95±0.57	1.55±0.13	1.44±0.09	5.75±0.23	0.39±0.02	38.6±3.7	0.21±0.01	54.1±3.90
7	5.84±0.35	1.52±0.10	1.39±0.06	6.35±0.26	0.39±0.01	41.6±3.0	0.21±0.01	50.5±3.3
28	5.98±0.25	1.32±0.06	1.50±0.04	6.36±0.22	0.43±0.02	34.4±3.0	0.24±0.01	58.0±3.3

c) RELACIÓN AGUA/CEMENTO 0.60.

Edad de ensayo (días)	τ_4 (ns)	I_4 (%)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_1 (ns)	I_1 (%)
3	5.92±0.32	1.44±0.14	1.53±0.11	5.61±0.40	0.44±0.02	31.0±3.6	0.23±0.01	61.9±4.1
7	5.73±0.29	1.25±0.11	1.44±0.05	7.00±0.30	0.43±0.01	34.3±2.7	0.23±0.01	57.4±3.0
28	5.59±0.33	1.32±0.10	1.45±0.05	5.85±0.28	0.43±0.02	36.8±3.2	0.23±0.01	56.1±3.5

En la figura 3, se presenta la evolución de la intensidad asociada a la componente de tiempo de vida más larga, I_4 , en función de la edad de ensayo para las tres relaciones a/c estudiadas.

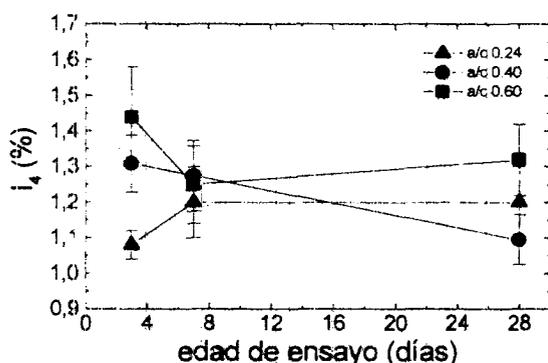


Figura 3. Intensidad asociada a la componente más larga de tiempo de vida en función de la edad de ensayo para las tres relaciones agua/cemento estudiadas.

IV. DISCUSIÓN

Es conocido que la evolución de la resistencia mecánica de la pasta está relacionada con la reacción de hidratación de los silicatos de calcio. Los productos de esta reacción son el silicato de calcio hidratado y el hidróxido de calcio⁽¹⁾. La evolución de este último, por su tamaño y alta cristalinidad, resulta ser un indicador de la evolución de las reacciones de hidratación. En la figura 2

se observa el crecimiento, dentro de un poro capilar, de los cristales de hidróxido de calcio en función de la edad de ensayo, crecimiento que es un indicador de una adecuada hidratación de la pasta cementicia. Respecto a las mediciones positrónicas se debe considerar que por ser el cemento un material complejo con varias regiones caracterizadas con diferentes densidades electrónicas es difícil atribuir las componentes de tiempo de vida τ_1 , τ_2 y τ_3 a un proceso específico de aniquilación. Sin embargo, la componente de tiempo de vida más larga, τ_4 , que resulta dentro del rango de 1 a 10 ns se atribuye, como es usual en este tipo de análisis^(2,11), al decaimiento del ortopositronio. Haciendo uso de la ec. (1) y de los datos consignados en la columna dos de la tabla I (considerando $\tau_4 = \tau_{o-ps}$) se obtiene un radio de las cavidades en donde se aniquila el ortopositronio, del orden de 0.50 nm. De los resultados del tiempo de vida τ_4 consignados en la tabla I surge que, a cualquier edad de ensayo, son menores para una relación a/c 0.24 que para las relaciones a/c 0.40 y 0.60, de donde se deduce que, para la relación a/c 0.24, existirían poros de menor tamaño que para las relaciones a/c 0.40 y 0.60. Debido a la baja intensidad que tiene asociada esta componente, menor que 1,5 %, resulta difícil obtener una distribución de tamaños de poros a partir de una distribución de tiempos de vida τ_4 , como se obtiene, por ejemplo, en polímeros donde las intensidades asociadas a la componente de tiempo de vida de aniquilación del ortopositronio son habitualmente mayores. Por tal razón, en este trabajo se ha usado un análisis separando

componentes discretas de tiempo de vida para obtener información acerca de la porosidad.

Se observa en la figura 3 que la porosidad total se incrementa con la edad de ensayo para la relación agua cemento 0.24. El efecto más significativo se produce para edades de ensayo comprendidas entre 3 y 7 días. Por el contrario, para las relaciones a/c 0.40 y 0.60 la porosidad total disminuye con el crecimiento de la edad de ensayo. El efecto también resulta más significativo para la relación a/c 0.60 entre las edades de ensayo de 3 y 7 días.

Es conocido que la porosidad total disminuye con el incremento de la edad de ensayo debido al progreso de la hidratación. Ello es consecuencia de una reducción del volumen de los poros capilares que predomina sobre el incremento de los poros de gel⁽¹⁾. Por otra parte para una relación a/c entre 0.23 y 0.25 se produce la hidratación total de la pasta cementicia y para las relaciones a/c 0.40 y 0.60, el exceso de agua químicamente no combinada provoca un incremento de la porosidad (mayor porosidad total debido a poros capilares). Las consideraciones realizadas permiten interpretar los resultados correspondientes a la relación a/c 0.24 atribuyendo el tiempo de vida τ_4 principalmente a la aniquilación de ortopositronio en poros gel dado que el proceso de hidratación incrementa la concentración de poros de gel y este comportamiento se manifiesta también en la intensidad I_4 en función de la edad de ensayo. Resultados exhibiendo la misma tendencia se han informado en estudios de cementos de diferente origen mediante técnicas positrónicas^(2,11,12). De los resultados correspondientes a relaciones a/c 0.40 y 0.60 puede inferirse una fuerte contribución de la aniquilación de ortopositronio en poros capilares. Como fue mencionado la concentración de poros capilares disminuye cuando la edad de ensayo se incrementa y ello concuerda con el comportamiento observado de la intensidad I_4 que, en este caso, se ve más afectada por la contribución de aniquilación de ortopositronio en poros capilares.

Por otra parte para las tres relaciones agua/cemento estudiadas se observa, tanto en los ensayos de flexión y compresión que el incremento de la resistencia entre 3 y 7 días es mayor que el incremento observado entre 7 y 28 días. Los resultados correspondientes a la intensidad I_4 exhiben también diferentes variaciones entre 3 y 7 días con respecto a lo observado entre 7 y 28 días por lo que se concluye que las técnicas positrónicas son sensibles al proceso de desarrollo de la resistencia en el material.

Finalmente, cabe mencionar que mediante microscopía electrónica de barrido se observa, a la edad de ensayo de 365 días y relación a/c 0.24 (figura 3d), un acusado crecimiento de los cristales de hidróxido de calcio. En este caso las mediciones positrónicas dan como resultado tres componentes de tiempo de vida, resultando significativamente diferentes de lo obtenido para 3, 7 y 28 días, sugiriendo que son fuertemente afectadas por el crecimiento de los cristales de hidróxido de calcio.

Estudios más detallados de estas probetas se encuentran en desarrollo y permitirían profundizar el análisis microestructural de las mismas.

V. CONCLUSIONES

Se concluye que, mediante técnicas positrónicas, es posible identificar nanoporos en pasta cementicia y que la intensidad asociada a la componente de tiempo de vida más largo (I_4) es un indicador de la evolución de la porosidad. Esta componente da cuenta principalmente de la evolución de poros de gel para la más baja relación a/c estudiada (0.24), pero resulta afectada por una contribución aniquilación de o-Ps en poros capilares cuando la relación a/c se incrementa, ya que la pasta cementicia contiene una mayor cantidad de poros capilares que resultan del espacio dejado por el exceso de agua inicial incorporada para dar trabajabilidad a la mezcla y que no es necesaria para los procesos de hidratación.

La evolución de la porosidad evaluada mediante técnicas positrónicas muestra un buen acuerdo con los resultados del desarrollo de la resistencia a la flexión y a la compresión cuantificado mediante ensayos mecánicos. Los resultados obtenidos son promisorios y experiencias más detalladas se encuentran en desarrollo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo recibe financiación del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP/BID N°4318/97), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT N°0192/98), la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y la Secretaría de Ciencia y Técnica (UNCentro), Argentina.

REFERENCIAS

- 1- P. Kumar Metha and Paulo J. M. Monteiro. "Concrete, Structure, properties and materials", editado por William J. Hall, Prentice Hall, 2^{da} ed., Englewood Cliffs, New Jersey (1993).
- 2- G. Consolati, G. Dotelli y F. Quasso. *J. Appl. Phys* **86**, 4225 (1999).
- 3- Y.C. Jean. *Mater. Sci. Forum* **175-178**, 59-70 (1995).
- 4- G. Dublek, H. M. Fretwell y M.A. Alam, *Macromol.* **33**, 187 (2000).
- 5- O.E. Mogensen. "Positron annihilation in Chemistry", Springer-Verlag, Berlin (1995).
- 6- M. Eldrup, D. Lightbody and N. Sherwood, *J. Chem. Phys.* **63**, 51 (1981).
- 7- S. J. J. Tao, *Chem. Phys.* **56**, 5499 (1972).
- 8- P. Kirkegaard, N. J. Pedersen and M. Eldrup, "PATFIT Program Risø-M-2740" (RNL, Roskilde, Denmark, 1989).
- 9- J. Kany, *Nucl. Instr. Meth. A* **374**, 235 (1996).
- 10- G. H. Rubiolo, A. Somoza, S. N. Goyanes, G. Consolati y A. J. Marzocca. *Phys. Rev. B* **60**, 3792 (1999).
- 11- G. Consolati, G. Dotelli y F. Quasso. *Mater. Sci. Eng.* **A262**, 304 (1999).
- 12- G. Consolati, G. Dotelli y F. Quasso., Enviado para su publicación en *Rad. Chem. Phys.* (1999).